

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-PPGQ

**BIONANOCOMPÓSITOS DE HIDROXIPROPILCELULOSE COM NANOCRISTAIS
DE CELULOSE DE PALHA DE MILHO: INTERAÇÕES COM SURFACTANTES
IÔNICOS**

TESE DE DOUTORADO

Noor Rehman

Porto Alegre, março de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NOOR REHMAN

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Clara Isméria Damiani Bica

Porto Alegre, março de 2014.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2010 e fevereiro de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Professora Doutora Clara Isméria Damiani Bica. No período de março de 2012 a julho de 2013 a tese foi coorientada pela Doutora Maria Inez Graf de Miranda. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti

Prof^a Dr^a Irene Teresinha Santos Garcia

Prof^a Dr^a Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Prof. Dr. Otávio Bianchi

Prof^a Dr^a Clara Isméria Damiani Bica
Orientadora

Noor Rehman

“Dedico este trabalho primeiramente a Deus, a minha família e a todas as pessoas que acreditaram na minha capacidade e torceram por mim, principalmente minha mãe e ao meu pai.”

*Não há riqueza como o conhecimento, não há pobreza como a ignorância.
(Buddha).*

AGRADECIMENTOS

*Todos os louvores a **Deus** Todo Poderoso, ele benevolente, que outorgou a mim suas bênçãos e pela mediação de seu amado Profeta **Muhammad** (que a paz esteja com ele) me iluminou com firmeza abundante e perseverança, o que me permitiu realizar esta tarefa científica de forma objetiva e com sucesso.*

*Não sou capaz de encontrar palavras apropriadas para oferecer meus humildes agradecimentos e demonstrar minha imensa gratidão a minha orientadora **Prof^a Dr^a Clara Isméria Damiani Bica**, que mostrou entusiasmo louvável em prestar a devida orientação e incentivo. Seu apoio, através de discussões científicas e sugestões educativas, fez este trabalho de pesquisa tornar-se uma aventura extremamente frutífera para mim pessoalmente. A **Dr^a. Maria Inez Graf de Miranda** agradeço a orientação e ajuda constante na análise e interpretação dos resultados alcançados bem como os valorosos conselhos.*

*Um agradecimento especial à **Dr^a. Simone Maria Leal Rosa** pelo auxílio na realização de incontáveis experimentos, na discussão dos resultados obtidos e pela bela amizade que eu nunca vou esquecer. Agradeço à **Débora M. Pimentel** pelo apoio no laboratório no período inicial deste trabalho e pelo companheirismo.*

*Sou muito grato também aos **professores Daniel E. Weibel, Nadya Pesce da Silveira e Sônia M. B. Nachtigall** (IQ/UFRGS) pelo fornecimento de materiais e/ou acesso a equipamentos para a realização do meu trabalho. Ao Prof. Paulo Regis F. da Silva (Faculdade de Agronomia/UFRGS) agradeço a doação da amostra de palha de milho utilizada neste trabalho.*

Agradeço ao Dr. Júlio Vagheti e sua equipe (LAMAT/IQ/UFRGS) pela realização das medidas de TGA/DSC simultâneas e MDSC. Sou grato às técnicas Cristiane e Moema do Centro de Microscopia (CME/UFRGS) pelo apoio durante a realização das análises de MET e MEV.

Durante este trabalho, conheci pessoas maravilhosas como todos os colegas dos laboratórios LINDIM e LPA do Instituto de Química que estavam sempre dispostos a me ajudar, especialmente Ticiane, Andressa, José Daniel, Yasmine, Daiani e Andresa. Agradeço a todos pelo carinho, amizade e companheirismo recebidos.

Aqui não posso esquecer minha família, ou seja, meus pais, meus irmãos e irmã. Meus pais sempre me ajudaram e incentivaram em todas as situações difíceis. Eles me deram a confiança para estar onde estou hoje.

Os meus agradecimentos vão também ao CNPq, pela bolsa de doutorado, e TWAS pelo apoio financeiro e assistência. Sou grato a todos aqueles que, direta ou indiretamente, me ajudaram em áreas em que necessitei durante meu doutorado.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA TESE

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- N. Rehman, M.I.G. Miranda, S.M.L. Rosa, D.M. Pimentel, S. M. B. Nachtigall, C.I.D. Bica. Cellulose and Nanocellulose from Maize Straw: An Insight on the Crystal Properties. *J Polym Environ.* 22 (2014) 252-259.
- M.I.G. Miranda, C.I.D. Bica, S.M.B. Nachtigall, N. Rehman, S.M.L. Rosa. Kinetic thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC–TGA and MDSC techniques. *Thermochimica Acta*, 565 (2013) 65–71.

CAPÍTULO DE LIVRO

- M.I.G. Miranda, T. Taflick, S.M.L. Rosa, N. Rehman, A. T. Seefeldt, V. Martins, S.M.B. Nachtigall, C.I.D. Bica. Eco-friendly extraction of cellulose from biorenewable sources. E-Book. (2012) ISBN 978-987-24513-6-3, 1. Celulose. 2. Papel. 3. Actas de Congreso. I. Título CD 620.197.

ARTIGO SUBMETIDO A PERIÓDICO

- N. Rehman, M.I.G. Miranda, S.M.L. Rosa, C.I.D. Bica. (Hydroxypropyl)cellulose films with maize straw whiskers and surfactants: Thermal and dynamic mechanical behaviors. *Carbohydr. Polym.*, submetido em fevereiro de 2014.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- N. Rehman, M. I.G. Miranda, S. M. L. Rosa, S.M. B. Nachtigall , C.I.D. Bica. 1st São Carlos Advanced School on Materials Science & Engineering (SanCAS-MSE). Characterization of cellulose extracted from corn straw and preparation of whiskers. São Carlos-SP, 2012.
- N. Rehman, M.I.G. Miranda, S. M. L. Rosa, S.M.B. Nachtigall , C.I.D. Bica. Colloids and Nanomedicine 2012. TEM and zeta potential study of whiskers interaction with SDS and CTAB surfactants. Amsterdam-NH 2012.
- N. Rehman, M.I.G. Miranda, S. M. L. Rosa, S.M.B. Nachtigall , C.I. D. Bica. International Conference on Nanoscience+Technology (ICN+T2012). Surface modification of corn straw cellulose whiskers as revealed by TEM. p. 225. Paris-FR, 2012.
- N. Rehman, M.I.G. Miranda, S. M. L. Rosa, S.M.B. Nachtigall , C.I. D. Bica. The 45th ABTCP International Pulp and Paper Congress and VII Ibero American Congress on Pulp and Paper Research. 2012 Eco-friendly extraction of cellulose from biorenewable sources. Sao Paulo Brazil, 2012.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	IX
Lista de Tabelas.....	XIII
Lista de abreviaturas e símbolos.....	XIV
Resumo.....	XVI
Abstract.....	XVII
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	4
3. Revisão Bibliográfica.....	5
3.1 Materiais lignocelulósicos.....	5
3.1.1. Celulose.....	7
3.1.2. Hemicelulose.....	8
3.1.3. Lignina.....	9
3.1.4. Extrativos.....	10
3.2. <i>Whiskers</i> de Celulose.....	11
3.3. Éteres de Celulose.....	12
3.4 Surfactantes.....	13
3.3.1. Classificação de surfactantes.....	15
3.5. Modificação de superfícies.....	16
3.5.1. Modificação da superfície de <i>whiskers</i> de celulose por surfactantes.....	17
3.6. Nanocompósitos com <i>whiskers</i> de celulose.....	18
4. Parte Experimental.....	21
4.1. Materiais.....	21
4.2. Extração da celulose.....	21
4.3. Isolamento dos <i>whiskers</i> de celulose.....	23
4.4. Preparação de sistemas aquosos <i>whiskers</i> -surfactante.....	24
4.5. Preparação de filmes bionanocompósitos.....	24

4.6.	Técnicas de caracterização.....	26
4.6.1.	Caracterização da palha de milho e celulose.....	26
4.6.2.	Caracterização dos <i>whiskers</i> e das interações <i>whiskers</i> /surfactante.....	27
4.6.3.	Caracterização dos bionanocompósitos.....	28
5.	Resultados e discussão.....	30
5.1.	Caracterização da celulose de palha de milho.....	30
5.1.1.	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	30
5.1.2.	Análise térmica simultânea (DSC-TGA).....	31
5.1.3.	Calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC).....	34
5.1.4.	Difração de raio X (XRD).....	36
5.2.	Caracterização dos <i>whiskers</i> e das interações <i>whiskers</i> /surfactante.....	38
5.2.1.	Espalhamento de luz (LS).....	38
5.2.2.	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	47
5.2.3.	Microscopia óptica de luz polarizada (POM).....	51
5.2.4.	Potencial zeta (PZ).....	52
5.2.5.	Condutância elétrica	54
5.2.5.1.	Grandezas termodinâmicas de agregação.....	55
5.2.5.2.	Mecanismo e ligação do surfactante com os <i>whiskers</i>	57
5.3.	Caracterização dos bionanocompósitos.....	58
5.3.1.	Medição do ângulo de contato & aspecto visual e hidrofobicidade dos filmes.....	58
5.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	60
5.3.3.	Análise termogravimétrica (TGA)	61
5.3.4.	Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA).....	66
6.	Conclusões.....	73
7.	Referências Bibliográficas.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação esquemática da parede celular das plantas.	5
Figura 2.	Plantação com resíduo de palha de milho.	7
Figura 3.	Unidades repetitivas da celulose.	8
Figura 4.	Estrutura dos açúcares da hemicelulose.	9
Figura 5.	Representação esquemática da dependência da concentração de surfactantes com propriedades físicas, em solução.	14
Figura 6.	Estrutura química do dodecilsulfato de sódio (SDS) e do brometo de hexadeciltrimetilamônio(CTAB).	17
Figura 7.	Diagrama esquemático do isolamento da celulose de palha de milho.	22
Figura 8.	Amostras de palha de milho (PM), após 15 min de autoclave (PM15), após o primeiro branqueamento (PMBI) e a celulose após o segundo branqueamento (PMBII).	28
Figura 9.	Procedimentos para preparação dos nanocompósitos de hidroxipropilcelulose (HPC).	25
Figura 10.	Análise morfológica por SEM: (A) palha de milho como recebida, (B) palha de milho livre de extrativos, (C) polpa após 15min de autoclave, (D) polpa após o primeiro branqueamento (PMBI) e (E) polpa após o segundo branqueamento (PMBII).	31
Figura 11.	Curvas de DSC-TGA da celulose da palha de milho (PMBII): TGA (1), DTG (2) e DSC (3).	32
Figura 12.	Curvas de MDSC da celulose da palha de milho: a) sem a etapa isotérmica e b) com a etapa isotérmica.	35
Figura 13.	Difratograma de raios-X da celulose da palha de milho (30 minutos de branqueamento).	37
Figura 14.	Distribuição dos tempos de relaxação de suspensões de <i>whiskers</i> com concentração de 0,3 g.L ⁻¹ , em vários tempos de hidrólise (ângulo 45°, T = 298 K).	41

Figura 15.	Funções de correlação normalizadas para suspensões de <i>whiskers</i> com concentração de 0,3 g.L ⁻¹ , com 150 min de hidrólise (ângulo 45°).	42
Figura 16.	Frequência (s ⁻¹) vs. quadrado do vetor de espalhamento q ² (m ⁻²) para suspensão de <i>whiskers</i> com concentração de 0,3 g.L ⁻¹ , com 150 min de hidrólise (T = 298 K, geometria (VV)).	43
Figura 17.	Distribuição dos tempos de relaxação para sistemas <i>whiskers</i> /SDS, em concentração de 0,3 g.L ⁻¹ de <i>whiskers</i> , para ângulo de 90° (T =298 K).	44
Figura 18.	Distribuição dos tempos de relaxação para sistemas <i>whiskers</i> /SDS, em concentração de 0,3 g.L ⁻¹ de <i>whiskers</i> , para ângulo de 45° (T =298 K).	45
Figura 19.	Distribuição dos tempos de relaxação para sistemas <i>whiskers</i> /CTAB, concentração de 0,3 g.L ⁻¹ de <i>whiskers</i> , para ângulo de 90° (T =298 K).	46
Figura 20.	Distribuição dos tempos de relaxação para sistemas <i>whiskers</i> /CTAB, concentração de 0,3 g.L ⁻¹ de <i>whiskers</i> , para ângulo de 45° (T =298 K).	47
Figura 21.	Imagens de TEM para <i>whiskers</i> de celulose de palha de milho preparados com 150 min de hidrólise (barra= 0,5µm).	48
Figura 22.	Imagens de TEM para <i>whiskers</i> de celulose de palha de milho com barra=0,2 µm (A) e com barra 1µm (B); <i>whiskers</i> /SDS com barra= 0,2µm (C) e com barra=1µm (D). [SDS]=5mmol.L ⁻¹ .	50
Figura 23.	Imagens de TEM para <i>whiskers</i> /CTAB com barra=100nm (A) e <i>whiskers</i> /CTAB com barra= 200nm (B); [CTAB]=0,5mmol.L ⁻¹].	51
Figura 24.	Imagens de microscopia da luz polarizada; da fibra da celulose da palha de milho (A), da fibra da celulose da palha de milho/SDS (B), e da fibra da celulose/CTAB (C).	52
Figura 25.	Potencial Zeta para os nanocomplexos <i>whiskers</i> /surfactantes em função da concentração de SDS e CTAB.	53
Figura 26.	Condutância elétrica para os nanocomplexos <i>whiskers</i> /surfactantes em função da concentração de SDS (■) e CTAB (●).	54
Figura 27.	Modelos esquemáticos da ligação entre as moléculas do surfactante com a superfície dos <i>whiskers</i> .	57

Figura 28.	Aspecto visual dos filmes de HPC puro (A); HPC+WH (B); HPC+WH+1 mmol.L ⁻¹ SDS (C); HPC+WH+5 mmol.L ⁻¹ SDS (D); HPC+WH+1 mmol.L ⁻¹ CTAB (E); HPC+WH+5 mmol.L ⁻¹ CTAB (F).	58
Figura 29.	Imagens do ângulo de contato dos filmes HPC puro (A), HPC+WH (B), HPC+WH+1 mmol.L ⁻¹ SDS (C), HPC+WH+5 mmol.L ⁻¹ SDS (D), HPC+WH+1 mmol.L ⁻¹ CTAB (E), HPC+WH+5 mmol.L ⁻¹ CTAB (F).	59
Figura 30.	Imagens de SEM da superfície do filme de HPC puro(A), HPC+WH (B), HPC+WH+5 mmol.L ⁻¹ SDS (C) e HPC+WH+10 mmol.L ⁻¹ SDS (D).	60
Figura 31.	Imagens de SEM da superfície do filme de HPC puro(A), HPC+WH (B), HPC+WH+5mmol.L ⁻¹ CTAB(C) e HPC+WH+10mmol.L ⁻¹ CTAB (D).	61
Figura 32.	Curvas de TGA de HPC puro, HPC+WH, HPC+WH+SDS (SDS=1 e 5 mmol.L ⁻¹).	62
Figura 33.	Curvas de DTG de HPC puro, HPC+WH, HPC+WH+SDS (SDS=1 e 5mmol.L ⁻¹).	63
Figura 34.	Curvas de TGA de HPC puro, HPC+WH, HPC+WH+CTAB (CTAB=0,5 e 5mmol.L ⁻¹).	64
Figura 35.	Curvas de DTG de HPC puro, HPC+WH, HPC+WH+CTAB (CTAB=0,5 e 5mmol.L ⁻¹).	65
Figura 36.	Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para filmes de HPC puro e HPC+WH (5 e 10 em % de massa).	67
Figura 37.	Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes de HPC puro e HPC+WH (5 e 10 em % de massa).	68
Figura 38.	Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para filmes de HPC puro, HPC+WH e HPC+WH+SDS (SDS=1 e 5mmol.L ⁻¹).	69
Figura 39.	Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes de HPC puro, HPC+WH e HPC+WH+SDS (SDS=1 e 5mmol.L ⁻¹).	69
Figura 40.	Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para filmes HPC puro, HPC+WH, HPC+WH+CTAB (CTAB=0,5 e 5 mmol.L ⁻¹).	70

Figura 41.	Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes de HPC puro, HPC+WH e HPC+WH+CTAB (CTAB=0,5 e 5 mmol.L ⁻¹).	71
Figura 42.	Representação esquemática das interações entre os <i>whiskers</i> e os surfactantes (CTAB ou SDS), seguida pela formação de filmes de HPC/WH/surfactante.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela I.	Composição química parcial de alguns resíduos lignocelulósicos.	6
Tabela II.	Percentual de extrativos e cinzas em várias fibras lignocelulósicas.	10
Tabela III.	Extrativos comuns na biomassa lignocelulósica.	11
Tabela IV.	Composição dos filmes de HPC puro, com <i>whiskers</i> e com surfactantes.	26
Tabela V.	Dados obtidos via análise térmica (taxa de aquecimento: $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$).	31
Tabela VI.	Razão de despolarização de suspensões aquosas de <i>whiskers</i> de celulose da palha de milho, obtidos para vários tempos de hidrólise a 25°C .	39
Tabela VII.	Máximos dos picos (μs) das distribuições de tempo de relaxação no sistema <i>whisker</i> /CTAB.	47
Tabela VIII.	Grau de ionização e energia livre de micelização de SDS ou CTAB em água, com e sem <i>whiskers</i> ($T = 298 \text{ K}$).	56
Tabela IX.	Valores medidos dos ângulos de contato para os filmes de HPC.	59
Tabela X.	Valores de T_{max} , da etapa principal de decomposição, obtidos das curvas de DTG.	66

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CAC	Concentração de agregação crítica
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	Brometo de hexadeciltrimetil amônio
CMF	Celulose microfibrilada
DMTA	Análise Térmica Mecânica Dinâmica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho
ΔG°_{mic}	Energia livre de micelização
HPC	Hidroxipropilcelulose
I _{VH}	Intensidade da luz espalhada despolarizada
I _{VV}	Intensidade da luz espalhada polarizada
MCC	Celulose microcristalina comercial
MDSC	Calorimetria exploratória diferencial modulada
POM	Microscopia óptica de luz polarizada
PM	Palha de milho
PMB	Palha de milho bruta

PMBI	Palha de milho primeiro branqueamento
PMBII	Palha de milho segundo branqueamento
PMLE	Palha de milho livre de extrativos
PM15	Palha de milho após 15 minutos de autoclave
PM30	Palha de milho após 30 minutos de autoclave
PM45	Palha de milho após 45 minutos de autoclave
PM60	Palha de milho após 60 minutos de autoclave
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TAED	Tetra-acetil-etilenodiamina
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
WAXD	Difração de raios-X
WH	<i>Whiskers</i>
X_c	Índice de cristalinidade
ρ_v	Razão de despolarização
PZ	Potencial zeta
α	Grau de ionização

RESUMO

Esta tese trata da obtenção e caracterização de bionanocompósitos de hidroxipropilcelulose (HPC) com nanocristais de celulose de palha de milho em presença de surfactantes. Primeiramente, a celulose foi extraída a partir da palha de milho através de um processo ecologicamente correto que removeu lignina e hemicelulose de forma eficiente. A celulose extraída mostrou-se altamente cristalina. Os nanocristais de celulose, ou *whiskers*, foram isolados por hidrólise ácida com ácido sulfúrico e apresentaram forma de agulhas. A superfície dos nanocristais foi modificada utilizando-se surfactantes: aniônico, dodecilsulfato de sódio (SDS), ou catiônico, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). A adição de SDS causou ordenação e arranjo longitudinal dos nanocristais conforme evidenciado por microscopia eletrônica de transmissão. Este efeito não foi observado na presença de CTAB. A interação nanocristal/surfactante foi estudada por espalhamento de luz e potencial zeta. Os bionanocompósitos de HPC com os nanocristais, em presença de SDS ou CTAB, foram preparados por moldagem em solução aquosa, tendo-se obtido filmes transparentes para baixas concentrações de surfactante. Todos os filmes mostraram caráter hidrofílico. Um efeito de reforço do surfactante e dos nanocristais na matriz de HPC foi observado, especialmente com CTAB, como resultado de interações eletrostáticas e micelização.

ABSTRACT

This thesis addresses the process to prepare and characterize the bionanocomposites of hydroxypropyl cellulose (HPC) with nanocrystals of maize straw cellulose in the presence of surfactants. First of all, cellulose was extracted from maize straw using an environmental friendly process which efficiently removed lignin and hemicellulose. The extracted cellulose is highly crystalline. The nanocrystals of maize straw cellulose, also called whiskers, were isolated by acid hydrolysis with sulfuric acid and showed to be needle shaped. The nanocrystals' surface was modified by using surfactants: anionic, sodium dodecylsulphate (SDS) or cationic, cetyl trimethylammonium bromide (CTAB). The addition of SDS caused ordering and longitudinal arrangement of the nanocrystals. This effect was not observed in presence of CTAB. The interaction nanocrystal/surfactant was studied by light scattering (LS) and zeta potential (ζ) techniques. Bionanocomposites of HPC with nanocrystals of maize straw cellulose, in the presence of SDS or CTAB, were prepared by solution casting and the films presented a good transparency at low surfactant concentrations. All films showed hydrophilic character. A reinforcing effect of the HPC matrix was observed in the presence of the surfactant and nanocrystals as a result of electrostatic interactions and micellization, especially when CTAB was used.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem surgido um grande interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias "verdes" que possibilitem a utilização de produtos de menor impacto ambiental. Na área de materiais compósitos poliméricos, muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de alcançar sustentabilidade. Nestas investigações, o estudo de celulose e seus derivados tem sido frequentemente escolhido devido ao fato de que a celulose é o polímero orgânico mais abundante no nosso planeta e uma importante fonte renovável [1,2]. É um polímero biodegradável e biocompatível que é biossintetizado e depositado como uma fração contínua em forma de *whiskers* ou nanocristais. Estes, por sua vez, estão rodeados por uma matriz de lignina e hemicelulose [3,4].

O Brasil é um dos principais produtores de milho (*Zea mays*) do mundo. Dependendo das condições, um hectare pode produzir cerca de 2 a 3 toneladas de grãos e cerca de 6 a 12 toneladas de subprodutos, como a palha e talos [5]. Sabe-se que a palha de milho - aqui entendida como o resíduo referente a toda a planta que secou no campo - possui alta razão de carbono para nitrogênio (C/N) em comparação a outros resíduos agrícolas como palha de trigo, palha de arroz, talos de batata bem como subprodutos da cultura da soja [5]. Devido à alta proporção de carbono/nitrogênio, a palha de milho mostra um efeito mais duradouro sobre a superfície do solo do que os demais resíduos acima mencionados e se apresenta mais resistente à degradação por microrganismos do solo [6]. Desta forma, é importante que sejam encontrados novos usos para a palha de milho.

Os nanocristais de celulose, comumente chamados de *whiskers* ou *nanowhiskers* na literatura, apresentam excelentes propriedades mecânicas que surgem devido a cadeias de glicopirranose, β -1,4 ligadas, alinhadas e altamente ordenadas através de ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares. Estes domínios cristalinos estão ligados por domínios amorfos para formar feixes de fibrilas. Diversos usos foram identificados para os nanocristais, como por exemplo, materiais de reforço em compósitos [7-12], embalagens para alimentos [13] e agentes de liberação controlada de fármacos [14].

Mais especificamente, o emprego dessas nanoestruturas de celulose como componentes de reforço de nanocompósitos tem despertado bastante interesse. Na literatura foi relatado que as

propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram melhoradas devido à distribuição homogênea dos nanocristais dentro da matriz, às fortes interações e à adesão à matriz polimérica [15]. A capacidade de reforço resulta da natureza química da celulose e da estrutura hierárquica quando da incorporação dos nanocristais à matriz de polímero. A estrutura e as propriedades, especialmente o tamanho dos nanocristais, dependem da fonte de matéria-prima lignocelulósica.

Devido à natureza hidrofílica da celulose, particularmente na sua região não cristalina e à falta de compatibilidade entre a superfície da celulose e uma grande variedade de materiais plásticos, a celulose não pode ser uniformemente dispersa na maioria dos meios não polares utilizados em polímeros. Além disso, a agregação da fase dispersa tem um impacto negativo, já que agregados atuam como concentradores de tensão, resultando em efeitos indesejáveis sobre o produto final [16,17].

Impedir a agregação da celulose em matrizes poliméricas hidrofóbicas não é uma tarefa simples. Como mencionado acima, a agregação é devida principalmente à falta de compatibilidade entre as duas fases. Sendo assim, é conveniente a modificação da superfície da celulose a fim de melhorar a compatibilidade com uma ampla variedade de matrizes. Diversos métodos foram propostos para a modificação da superfície da celulose [18,19], incluindo as descargas corona ou plasma [20], a derivatização da superfície [21], a copolimerização de enxerto [22] ou a aplicação de surfactante [23-26].

No entanto, no caso de nanocelulose, os métodos de modificação de sua superfície são de número limitado e, frequentemente, envolvem a utilização de adsorção à superfície das partículas. Devido à falta de dispersibilidade em meios orgânicos e poliméricos, diferentes tipos de partículas são comumente estabilizadas eletrostaticamente através do uso de surfactantes. O uso de surfactante como dispersante é uma alternativa interessante devido à sua simplicidade e à possibilidade de proporcionar que a cabeça hidrofílica do surfactante seja adsorvida na superfície das nanofibrilas da celulose, ao passo que a cauda hidrofóbica apresenta as condições adequadas para dissolução na matriz hidrofóbica, impedindo assim, a agregação da celulose através da estabilização estérica [27]. Assim, a modificação da superfície dos nanocristais com surfactantes pode proporcionar a melhoria das propriedades dos nanocompósitos. No entanto, o efeito do surfactante nos nanocompósitos com nanocristais de celulose praticamente não foi estudado de forma sistemática na literatura. Foi encontrado apenas um artigo sobre nanocelulose, enxertada

com polipropilenoglicol, que relacionou o efeito nas propriedades à micelização ou a interações eletrostáticas e hidrofóbicas [22].

Quando os materiais compósitos derivam de componentes biológicos, há algumas vantagens como a biocompatibilidade e biodegradabilidade, o que aumenta o interesse no desenvolvimento de nanocompósitos com partículas nanocelulósicas em matrizes poliméricas de base biológica [28-31].

A hidroxipropilcelulose (HPC) é um éter de celulose polimérico, semirrígido, não carregado, solúvel em água e em vários solventes orgânicos. Este derivado de celulose tem sido amplamente estudado quanto à sua capacidade de formar cristal líquido (LC) e de apresentar mesofases [32,33]. Sua interação com alguns surfactantes aniônicos, incluindo dodecil sulfato de sódio (SDS), foi estudada anteriormente no grupo de pesquisa através de espalhamento de luz e outras técnicas [34,35]. Na literatura foi estudada a influência de alguns tipos de nanocelulose em filmes de HPC [36,37], mas não foram encontrados trabalhos sobre a incorporação de nanocristais de celulose em filmes de HPC.

Tendo em vista os aspectos expostos, a presente tese trata da extração e da caracterização de celulose a partir da matéria-prima renovável denominada palha de milho, da obtenção de nanocristais da celulose extraída da palha de milho e da aplicação desses nanocristais como agentes reforçantes em filmes de hidroxipropilcelulose, avaliando-se também o efeito da presença de surfactantes iônicos.

Portanto, o objetivo deste trabalho é analisar o efeito do potencial de reforço dos nanocristais com a superfície modificada em bionanocompósitos de hidroxipropil celulose (HPC) e melhor entender a interação entre os diferentes componentes. Tais bionanocompósitos foram avaliados por medidas de ângulo de contato e pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMA).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem os seguintes objetivos:

-Extrair a celulose a partir da palha de milho através de um processo ecologicamente favorável;

-Isolar os nanocristais de celulose a partir da palha de milho;

-Estudar a interação entre os nanocristais de celulose e os tensoativos iônicos;

-Produzir filmes bionanocompósitos de HPC, um derivado éter da celulose comercial, com os nanocristais da celulose extraída da palha de milho e em presença de tensoativos iônicos;

-Caracterizar tais bionanocompósitos.

Para alcançar estes objetivos foram utilizados os seguintes procedimentos e técnicas de caracterização adequadas:

1. Remoção de extrativos da palha de milho sem o uso de solvente aromático, tratamento alcalino da polpa de celulose e branqueamento totalmente livre de cloro para a extração da celulose a partir da palha de milho;
2. Difração de raios-X (WAXD), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) para a caracterização da celulose extraída da palha de milho;
3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espalhamento de luz (LS) e potencial zeta (PZ) para a caracterização dos nanocristais de celulose;
4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia óptica de luz polarizada (POM), espalhamento de luz (LS) e potencial zeta (PZ) para o estudo das interações dos nanocristais de celulose com tensoativos iônicos;
5. Microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) e medidas de ângulo de contato para a caracterização dos bionanocompósitos de HPC.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais lignocelulósicos

Materiais lignocelulósicos são recursos naturais, abundantes, renováveis e essenciais para o funcionamento das sociedades industriais e, acima de tudo, fundamentais para o desenvolvimento da economia global sustentável. Referem-se à matéria vegetal seca, denominada “biomassa” ou “biomassa lignocelulósica”. É a matéria-prima mais abundante e disponível na Terra para a produção de biocombustíveis. A biomassa é composta por carboidratos (celulose e hemicelulose) e um polímero aromático (lignina). A parede celular das plantas está representada de forma esquemática na Figura 1.

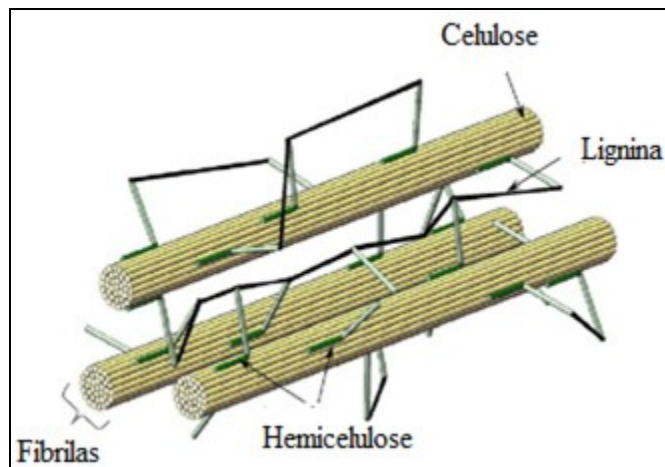


Figura 1. Representação esquemática da parede celular das plantas [Adaptado da referência 38].

O material lignocelulósico mais amplamente utilizado ainda é a madeira, mas resíduos agrícolas (palhas, cascas, aparas de madeira) também são fontes lignocelulósicas. Esta biomassa é composta principalmente de celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%), lignina (10-25%) e outros componentes em menor quantidade (extrativos) (5-20%) [38]. A Tabela I apresenta a composição química de vários materiais lignocelulósicos.

Tabela I. Composição química parcial de alguns resíduos lignocelulósicos.

Lignocelulósicos resíduos	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)	Referência
Palha de milho	25-41,2	34,5	14,1	39
Palha de arroz	43,5	22	17,2	40
Palha de trigo	33-42	25-32	16-23	41
Bagaço de cana	44-50	24-30	10-20	42
Espigas de milho	31,7	34,7	20,3	43
Palha de sorgo	34	44	20	44
Testa de soja	46 -51	16-18	1,4-2	45
Casca de arroz	33	26	7	46

O milho é um dos principais produtos agrícolas existentes, sendo o cereal mais produzido no mundo. O Brasil é o terceiro produtor mundial de milho e é responsável por 7% desta produção. Um total de cerca de 66 milhões de toneladas de milho foi produzido no Brasil na safra 2011/12 [39]. O milho em espigas, além de ser utilizado na alimentação humana, gera também uma variedade de produtos industriais importantes, como por exemplo, amido, óleo vegetal e ração animal. A palha de milho é muito utilizada para alimentação de animais, mas uma parte significativa ainda não é aproveitada, permanecendo no campo. A Figura 2 é uma imagem ilustrativa de uma plantação de milho com a planta seca e sem o fruto, o que vem a ser o resíduo aqui referido como “palha de milho”, como já mencionado. Conforme pode ser constatado na Tabela I, a palha de milho apresenta significativa proporção de celulose.



Figura 2. Plantação de milho após a colheita, com resíduos da palha de milho [Adaptado da ref. 47].

3.1.1. Celulose

As fibras vegetais são compostas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é o polímero natural mais abundante da Terra sendo renovável, biodegradável e biocompatível. A celulose constitui 40 a 50% da biomassa lignocelulósica que é utilizada como matéria-prima [40]. A estrutura da celulose é organizada em microfibrilas e fixada numa matriz de lignina e hemicelulose [41]. Na Figura 1 podem-se ver as fibrilas de celulose rodeadas por hemicelulose e lignina.

A celulose é o principal componente de diversas fibras naturais como algodão, linho, cânhamo, juta e sisal. Essas fibras tornam-se uma alternativa interessante para a agroindústria visto a disponibilidade decrescente da madeira para a produção da celulose. Os subprodutos resultantes do cultivo de milho, trigo, arroz, sorgo, cevada, cana de açúcar, abacaxi, banana e coco são as principais fontes de fibras celulósicas baseados em agroprodutos no mundo todo [42].

A celulose é um polímero linear que apresenta como unidades repetitivas dois anéis de anidroglicose unidos através de uma ligação β -1,4 glicosídica [43], como mostrado pela Figura 3.

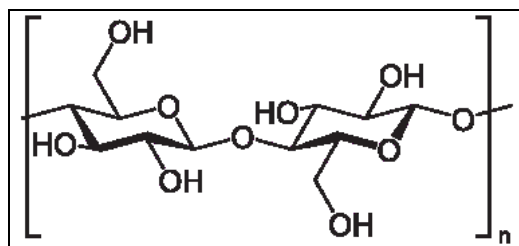


Figura 3. Unidades repetitivas da celulose.

Existem vários tipos de polimorfos de celulose cristalina (I, II, III, IV), sendo o tipo I, o que apresenta melhores propriedades mecânicas [12,44]. Essa forma de cristal de celulose I, ou a celulose nativa, compreende duas diferentes formas cristalinas, uma estrutura triclínica (I_{α}) e uma estrutura monoclínica (I_{β}). A proporção destas fases cristalinas depende da fonte da celulose [45-48].

Ao longo das últimas décadas a produção de celulose, ou polpa de celulose, tem se mostrado um processo altamente poluidor, uma vez que quantidades substanciais de resíduos sólidos, efluentes tóxicos e gases são gerados nas diferentes etapas que compõem a polpação e o branqueamento. O cloro e seus derivados têm sido utilizados largamente, pela indústria, como agentes de branqueamento da polpa. Apesar de o cloro ser economicamente atrativo, a geração de subprodutos clorados com características carcinogênicas, não biodegradáveis e poluidoras tem incentivado o uso de outras substâncias e processos que contornem estes efeitos. São os chamados processos livres de cloro ou totalmente livre de cloro, os chamados *environmental friendly processes*. Entre essas substâncias químicas, o peróxido de hidrogênio é reconhecido como um amigo do ambiente e forte agente oxidante, sendo considerado como um dos produtos químicos alternativos mais importantes para o branqueamento da polpa de celulose [49].

3.1.2. Hemicelulose

A hemicelulose, assim com a celulose, é encontrada na parede celular dos vegetais. A hemicelulose compreende cerca de 15-30 % de biomassa lignocelulósica [49, 50]. Ela consiste em cadeias curtas, altamente ramificadas de açúcares com um baixo grau de polimerização (DP=200). Em contraste com a celulose, que é um polímero de glicose, a hemicelulose é um polímero composto por cinco diferentes açúcares. Além disso, a estrutura da hemicelulose varia

de acordo com a fonte do material lignocelulósico. Ela contém moléculas de açúcares com cinco átomos de carbonos (normalmente D-xilose e L-arabinose), moléculas de açúcares de seis átomos de carbonos (D-galactose , D-glucose e D-manose) e de ácido urônico. A natureza ramificada da hemicelulose a torna amorfa e relativamente fácil de hidrolisar quando comparada com a celulose. Quando hidrolisada, a hemicelulose proveniente de madeiras liberta produtos com um elevado teor em xilose (uma molécula de açúcar constituída por cinco átomos de carbonos). A hemicelulose encontrada em madeiras macias, por outro lado, produz moléculas de açúcares com seis átomos de carbono, como é mostrado na Figura 4.

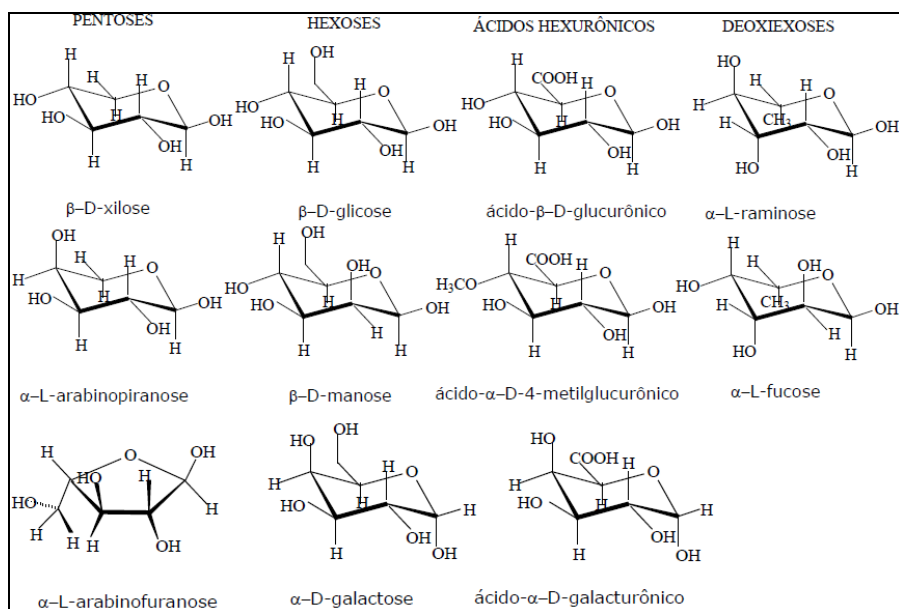


Figura 4. Estrutura dos açúcares da hemicelulose.

3.1.3. Lignina

A lignina, assim como a hemicelulose, é um polímero amorfo que apresenta estrutura variável dependendo da fonte de biomassa [50]. A lignina constitui 15-30% do peso da biomassa e é rica em anéis aromáticos. Ela é o principal componente, não carboidrato, das fibras vegetais. É um polímero tridimensional composto por unidades de fenol com forte ligação intermolecular. A lignina constitui os elementos estruturais rígidos das plantas e é usada para anexar outros polissacarídeos não celulósicos, tais como heteroxilanos encontrados nas paredes celulares das plantas. Ela é insolúvel em água e não é digerida pela microflora bacteriana do cólon. Tubérculos

maduros, como cenoura, trigo e frutos com sementes comestíveis, tais como morangos são ricos em lignina [50].

3.1.4. Extrativos

Os extrativos são materiais encontrados na biomassa que são solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros, como hexano e etanol. São compostos encontrados na parede celular, hidrofílicos e hidrofóbicos, normalmente formados por ácidos graxos, álcoois, fenóis, terpenos, esteróides, resinas, ceras e alguns ácidos orgânicos. O teor dos extrativos é variável, mas usualmente é inferior a 10% . A determinação quantitativa dos produtos extrativos é geralmente realizada por métodos padronizados tal como a extração com solventes orgânicos (tolueno, hexano, diclorometano, éter dietílico, acetona, etanol) e água.

Uma análise típica de extrativos consiste em duas etapas que determinam os extrativos solúveis em água e aqueles solúveis em etanol. A fração solúvel em água pode incluir materiais inorgânicos. A fração solúvel em etanol inclui clorofila, ceras ou outros compostos menores, como a pectina, suberina, cutina etc. [51]. As Tabelas II e III apresentam informação detalhada sobre a composição dos extrativos.

Tabela II. Percentual de extrativos e cinzas presentes em várias fibras lignocelulósicas [51].

Fibras	Cinzas (%)	Extrativos (%)
Bagaço de cana de açúcar	1,1	0,7-1,3
Folhas de <i>phoenix</i>	6,5	2
Ráquis de <i>phoenix</i>	2,5	6
Algodão	–	0,40
Juta	1	–

Tabela III. Extrativos comuns na biomassa lignocelulósica [38].

Extrativos	Descrição
Terpenóides e esteroides	Terpenóides e esteróides são derivados de unidades de isopina. Terpenóides são conhecidos como o grande grupo de hidrocarbonetos compostos por unidades de isopreno (C_5H_8).
Óleos e graxas	Os esteróides e terpenóides (triterpenoides) são tanto estruturalmente como biogeneticamente relacionados. Não há definição simples para a sua distinção.
	Óleos e graxas são predominantemente constituídos por material lipofílico.
	As gorduras são ésteres de glicerol derivados de ácidos graxos.
	As ceras são ésteres de álcoois graxos superiores ($C_{18}H_{24}$), álcoois de terpeno ou esteróis. Nas gorduras, as ceras podem ser hidrolisadas durante pré-tratamento.
Constituintes fenólicos	A maior parte dos complexos de extrativos aromáticos é fenólica e podem ser derivados a partir da estrutura dos fenilpropenóides.
	Estilbenos, ligninas, taninos, flavonóides.

3.2. *Whiskers* de celulose

Uma grande parte da literatura tem se dedicado ao estudo das nanofibras de celulose. Estas incluem os nanocristais, também referidos como "*nanowhiskers*", "*whiskers*" ou mesmo monocristais. Estes cristais também têm sido citados na literatura como microfibrilas, microcristais ou microcristalitos, apesar de suas dimensões nanométricas. O termo "nanofibrilas" deve ser utilizado para designar nanopartículas longas e flexíveis constituídas por cristalitos alternados com regiões amorfas [52]. O termo "*whisker*" deve ser usado para designar nanopartículas cristalinas com forma de hastes alongadas, as quais são obtidas por hidrólise ácida ou enzimática das fibras de celulose [46, 53].

A extração de *whiskers* de celulose a partir de fontes renováveis ganhou mais atenção nos últimos anos devido às suas excepcionais propriedades mecânicas, grande área específica de superfície e alta razão de aspecto. Benefícios ambientais e baixo custo são fatores que também têm influenciado na opção de se desenvolver aplicações para os *whiskers* [54, 55].

Os *whiskers* foram obtidos na literatura a partir de diferentes fontes naturais, como madeira [56,57], casca de coco [55], sisal [58], rami [59], talos de algodão [60], palha de trigo [61], fibras de bananeira [62], celulose bacteriana [63,64], beterraba [42], quitina [65, 66], polpa de batata [67,68], casca de arroz [69] e bagaço de cana [70]. Dependendo da fonte, esses *whiskers* podem apresentar uma grande variedade de tamanhos e de razão de aspecto (L/D, onde L é o comprimento e D o diâmetro), como os *whiskers* de casca de arroz onde L/D=18 [69] e os *whiskers* de bagaço de cana onde L/D=60 [70]. Eles apresentam também alta área superficial [71] e grande número de grupos carregados na superfície. Tais grupos podem atuar como trocadores de íons, característica que aliada à grande área superficial deve permitir a aplicação dos *whiskers* como adsorventes de íons de metais pesados em tratamento de água [72]. No entanto, a aplicação dos *whiskers* no reforço de matrizes poliméricas, formando nanocompósitos, tem sido a mais estudada na literatura.

Dong e colaboradores [73] estudaram o efeito das condições de preparação (tempo, temperatura e tratamento de ultrassom) sobre nanocristais de celulose de algodão resultantes da hidrólise com ácido sulfúrico. Eles relataram uma diminuição do comprimento dos nanocristais de celulose e um aumento em sua carga superficial com tempos de hidrólise prolongados. A hidrólise ácida das fibras de celulose nativa dispersa seus constituintes na forma de hastes microfibrilares cristalinas elementares. As suspensões aquosas coloidais destas hastes são conhecidas por apresentarem birrefringência e ordenamento de fases (cristal líquido), em geral a partir de concentração superior a 1% [70].

3.3 Éteres de celulose

Éteres de celulose são derivados de celulose versáteis, já que podem ser utilizados nas indústrias farmacêutica, de alimentos bem como de tintas e vernizes. Os éteres de celulose mais utilizados são a metilcelulose, a etilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e a hidroxipropilcelulose (HPC).

A hidroxipropilcelulose (HPC) apresenta uma cadeia polimérica semirígida e características de cristal líquido tanto termotrópico como liotrópico [33, 74, 75]. A HPC possui propriedade de formar filmes, habilidade de formar mesofases líquido-cristalinas [74,75] e também boa compatibilidade com nanofibras de celulose [36,37]. É importante ainda ressaltar que a HPC não é citotóxica e foi aprovada pela *Food and Drug Administration* (FDA-EUA) para uso em liberação controlada de fármacos [76].

Na literatura existem poucos trabalhos sobre o efeito de nanocelulose em filmes de HPC. Eyholzer et al. [77] estudaram o efeito reforçante do pó da carboximetilcelulose nanofibrilada na HPC. Já Zimmerman et al. [37] estudaram o efeito de nanofibras de madeira em HPC, através de testes de tração e nanoindentação, tendo verificado que o módulo de elasticidade e a resistência à tração aumentaram significativamente em relação à matriz pura de HPC. Porém, até onde se tem conhecimento, não foram ainda realizados estudos sobre o efeito de surfactantes em nanocristais de celulose - que são um tipo de nanocelulose - para a compatibilização com matriz de HPC e com vistas à confecção de filmes.

3.4. Surfactantes

Os surfactantes são compostos que reduzem a tensão superficial de um líquido como também a tensão interfacial entre dois líquidos, espalhando-se facilmente. Quando eles estão presentes em baixa concentração em um sistema, apresentam a propriedade de adsorção sobre as superfícies ou interfaces do sistema, alterando acentuadamente a energia livre de superfície ou a energia livre interfacial. O termo “interface” indica uma fronteira entre quaisquer duas fases imiscíveis, o termo “superfície” indica que a interface é um gás, normalmente ar. Os surfactantes são geralmente compostos orgânicos anfífilicos, o que significa que apresentam tanto grupos hidrofóbicos (cauda) como grupos hidrofílicos (cabeça). Portanto, eles são solúveis em vários solventes orgânicos e em água.

Sabe-se que quando a concentração de surfactante é baixa, forma-se uma monocamada na superfície da água, porém quando a concentração aumenta, as cadeias de surfactantes se combinam no seio da solução e formam estruturas chamadas de micelas. A concentração micelar

crítica (CMC) é definida como a concentração de surfactante necessária para a formação destas micelas. A formação das micelas é induzida pela redução da área de contato entre a cadeia hidrofóbica da molécula do surfactante e a água. No caso de surfactantes iônicos, a repulsão eletrostática também influi na formação micelar. A Figura 5 [78] mostra a variação de algumas propriedades físicas de uma solução que contém surfactante. Na CMC, estas propriedades físicas sofrem alterações bruscas, o que permite a determinação da CMC através do acompanhamento do comportamento destas propriedades em função da concentração do surfactante.

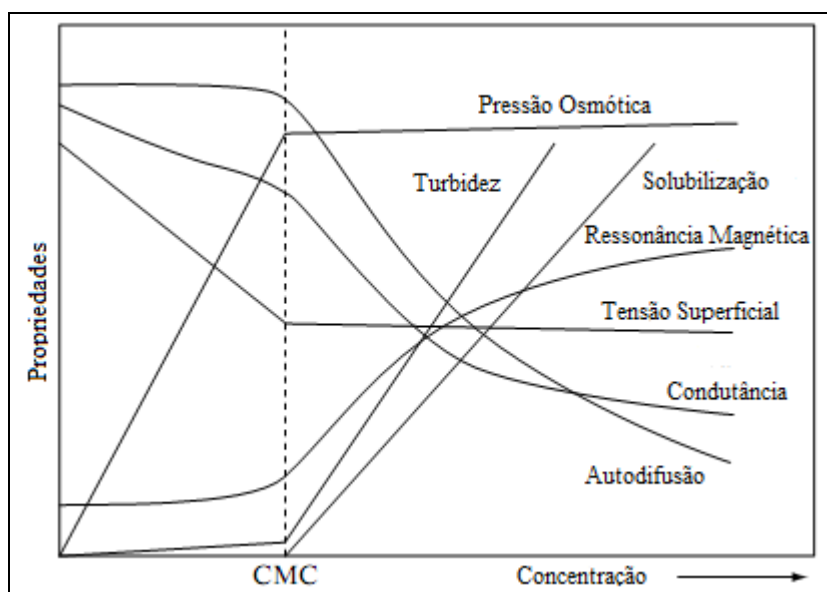


Figura 5. Representação esquemática da dependência da concentração de surfactante com propriedades físicas, em solução [78].

Quando o surfactante é dissolvido na água, a cauda lipofílica da molécula se direciona ao interior da micela devido à interação desfavorável com o solvente. Já a porção polar (cabeça) da micela, devido às interações favoráveis com a água, forma uma camada hidrofílica externa, a qual protege a coroa hidrofóbica da micela [27]. Este arranjo da estrutura faz com que uma micela tenha um caráter anfifílico, ou seja, as micelas não são apenas solúveis em solventes próticos como a água como também em solventes apróticos. A compreensão da termodinâmica do processo de agregação dos sistemas com surfactantes é de grande importância tanto do ponto de vista teórico como do experimental [26,27,78]. Como propriedades principais dos surfactantes podem ser mencionadas a auto-organização e a adsorção. A primeira é tendência que o

surfactante apresenta de se organizar na água. Isto inclui a formação de micelas, bicamadas e fases líquido-cristalinas. Na segunda propriedade, o surfactante adsorve às interfaces de forma orientada, sendo que a atividade da superfície depende da estrutura do tensoativo, do solvente e da temperatura, entre outros fatores.

3.4.1. Classificação dos surfactantes

Dependendo da natureza do grupo hidrofílico, os surfactantes são classificados [78] como:

1. Aniônico

A parte da superfície ativa da molécula suporta uma carga negativa, por exemplo, RCOO^-Na^+ (carboxilato), $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (sulfonato) e $\text{RSO}_4^-\text{Na}^+$ (sulfato), onde R é uma cadeia longa. Além do sódio, outros contra-íons bastante empregados são o potássio, amônio, cálcio e várias alquil aminas protonadas. Sódio e potássio conferem solubilidade em água, enquanto que cálcio e magnésio promovem solubilidade em óleo. As propriedades físico-químicas são bastante afetadas pela adição de eletrólitos.

2. Catiônico

A parte da superfície ativa da molécula tem uma carga positiva, por exemplo $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ (sal de uma amina de cadeia longa), $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ (cloreto de amônio quaternário), etc. As aminas somente têm a função de surfactante no estado protonado, conseqüentemente não podem ser usadas em alto pH. Compostos de amônio quaternário, por outro lado, não são sensíveis ao pH. Surfactantes catiônicos hidroliticamente estáveis apresentam alta toxicidade a organismos aquáticos como algas e peixes. Tendo em vista que a maioria das superfícies é negativamente carregada, a principal aplicação destes surfactantes baseia-se na sua propriedade em adsorver a essas superfícies.

3. Zwitteriônico

É a classe de surfactantes que contém grupos de cargas positivas e grupos de cargas

negativas, os quais estão presentes na parte da superfície ativa, por exemplo, $R^+NH_2CH_2COO^-$ (aminoácido de cadeia longa), $R^+N(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$ (sulfobetaina), etc. Suas propriedades físico-químicas são pouco afetadas pela adição de eletrólitos, já que não possuem carga líquida. Portanto, são muito utilizados em formulações com alta concentração de eletrólitos.

4. Não iônico

A parte ativa da superfície não tem qualquer carga iônica aparente. As diferenças na natureza dos grupos hidrofóbicos são geralmente menos pronunciadas do que na natureza do grupo hidrofílico. Como grupo polar possui ou uma unidade poliéter ou uma polihidroxila. Suas propriedades físico-químicas são pouco afetadas por eletrólitos, mas dependem bastante da temperatura.

3.5. Modificação das superfícies

As fibras lignocelulósicas apresentam algumas limitações, uma vez que elas são altamente polares e hidrofílicas fazendo com que sejam fracamente compatíveis com matrizes poliméricas (geralmente não polares), tais como poliolefinas. Apresentam também perda de propriedades mecânicas devido à absorção da umidade do ar. Por estas razões, elas são geralmente submetidas a modificações da superfície de modo a proporcionar uma barreira hidrofóbica eficaz e minimizar sua energia interfacial com a matriz de polímero frequentemente não polar, gerando, assim, uma adesão otimizada [79]. A disponibilidade de um processo rápido e simples para a modificação da superfície de nanoceluloses abriria novas possibilidades para a sua utilização em materiais funcionais [12]. Neste sentido, têm sido propostos muitos métodos para a modificação da superfície de celulose [18,19], incluindo as descargas de coroa ou de plasma [20], a derivatização da superfície [21], a copolimerização de enxerto [22], a silição de grupos-OH do polímero [80-84] ou a aplicação de surfactante [26].

3.5.1. Modificação da superfície dos *whiskers* de celulose pelo uso de surfactantes

Uma forma rápida e simples para modificar as suspensões aquosas de *whiskers* é a utilização de substâncias solúveis em água, as quais devem apresentar afinidade com essas nanoestruturas, como é o caso dos tensoativos. Geralmente estas modificações não são permanentes, ou seja, a maioria dos surfactantes pode ser removida.

O dodecilsulfato de sódio (SDS) é um excelente estabilizador eletrostático que apresenta cadeia hidrofóbica, longa e flexível, acoplada à cabeça do grupo sulfato altamente carregado, conforme mostra a Figura 6. Ele tem alta afinidade à adsorção a superfícies de partículas que apresentam altos valores de potencial zeta. O SDS é um estabilizador aceito pelas agências reguladoras para aplicação em dosagens orais (comprimidos e cápsulas), sendo adequado para ser utilizado em nanosuspensões.

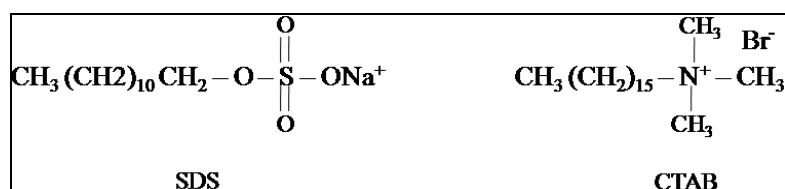


Figura 6. Estrutura química do dodecilsulfato de sódio (SDS) e do brometo de hexadecil-trimetil-amônio (CTAB).

O brometo de hexadecil-trimetil-amônio (CTAB) é um agente tensoativo catiônico que pode aumentar a hidrofobicidade das superfícies de nanopartículas. A estrutura do CTAB é mostrada na Figura 6. O CTAB foi usado anteriormente para a modificação de fibras de celulose [85].

A ação do surfactante é fazer com que os grupos das cabeças hidrófilicas dos surfactantes (ambos, SDS e CTAB) adsorvam à superfície da celulose. Como já comentado na “Introdução”, no caso de matriz polimérica hidrofóbica, a cauda hidrofóbica do surfactante pode encontrar condições de dissolução adequadas na matriz, impedindo, assim, a agregação da celulose através de estabilização estérica [27].

A modificação de uma superfície celulósica envolve vários tipos de interações, como as eletrostáticas e as hidrofóbicas. Tais interações têm gerado estudos fundamentais nos últimos anos em função de sua grande importância para a eficiência de diversos processos industriais e de produtos como formulações farmacêuticas, de cosméticos, de aditivos e de alimentos. Contudo, estudos sobre interações entre nanocelulose e surfactantes, em meio aquoso, são raros.

Neste sentido, nos estudos dos sistemas *whiskers*/surfactantes, duas concentrações críticas são usadas para descrever essas interações: a concentração crítica de agregação (CAC) e a concentração de saturação (C_2). A CAC corresponde à concentração de surfactante crítica para a formação do complexo *whiskers*/surfactante, enquanto que C_2 indica a saturação do *whisker* por moléculas de surfactante. Em comparação com CAC e C_2 , a concentração micelar crítica (CMC) é definida como a concentração para a formação de micelas do surfactante na ausência de *whisker* [22, 78].

Como a nanocelulose é um nanomaterial biodegradável, não tóxico e de custo baixo, ela pode ser usada como excipiente em produtos farmacêuticos e de uso pessoal, sendo que neste tipo de material os surfactantes podem desempenhar uma função decisiva. Jackson et al. [14] relataram a utilização de nanocelulose e brometo de cetil-trimetil-amonio (CTAB) na formulação de fármacos hidrofóbicos, onde sugeriram que o encapsulamento e a liberação das moléculas do fármaco podem ser controlados através do uso do CTAB. No entanto, cabe mencionar que o CTAB é nocivo por ingestão e tóxico para algas e peixes [78]. Verificou-se que o CTAB proporciona toxicidade moderada a nanopartículas de ouro, utilizadas em nanomedicina, no tratamento de tumores [86]. Posteriormente, Connor et.al [87] revelaram que nanopartículas de ouro, ligadas ao CTAB, não apresentaram toxicidade a células leucêmicas, mas que a presença de moléculas de CTAB não ligadas levava à toxicidade, indicando que a toxicidade observada anteriormente poderia ser devida à presença de CTAB não ligado.

3.6. Nanocompósitos de *whiskers* de celulose

Nanocompósitos poliméricos são sistemas que apresentam cargas com pelo menos uma das dimensões inferior a 100 nm, dispersas em matrizes poliméricas. Ao contrário dos compósitos convencionais, aos nanocompósitos poliméricos basta a incorporação de uma baixa quantidade de carga para que apresentem boas propriedades mecânicas [51].

A aplicação de nanocristais de celulose como reforço em nanocompósitos tem atraído atenção significativa [88-93]. Este interesse é também devido à natureza renovável da celulose, a sua abundância, boas propriedades mecânicas e a grande área superficial específica dos nanocristais [94].

As propriedades mecânicas surgem a partir da ligação β -1,4 das cadeias de glicopirranose, alinhadas e altamente ordenadas (cristalinas) contendo ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares. Estes cristais estão ligados por domínios amorfos e formam feixes de fibrilas [95].

As propriedades dos nanocompósitos dependem dos nanocristais de celulose, da matriz polimérica, da interação entre eles e da distribuição adequada das cargas na matriz. A distribuição homogênea dos nanocristais dentro da matriz, as fortes interações e a aderência à matriz polimérica resultam em melhores propriedades mecânicas destes nanocompósitos. A importância de uma boa dispersão dos *whiskers* em matrizes poliméricas tem sido relatada por vários pesquisadores como um pré-requisito para a obtenção de resultados desejáveis na aplicação dessas nanopartículas como materiais de reforço com boas propriedades mecânicas [96]. Utilizando celulose microfibrilada obtida da batata, da madeira, do algodão e celulose kraft em materiais compósitos à base de termoplásticos, obteve-se um bom desempenho mecânico [97, 98]. J. Leitner e colaboradores prepararam nanocompósitos de fenol-formaldeído e álcool polivinílico reforçados com nanofibrilas de celulose da beterraba e os resultados mostraram um grande aumento do módulo de elasticidade e resistência à tração [42]. J.K. Pandey e colaboradores prepararam compósitos de PLA reforçados com celulose modificada e estudaram as suas propriedades mecânicas e térmicas [99].

Técnicas de processamento como *casting*/evaporação, utilizando polímero em solução ou dispersão de polímero (látex) em meio líquido, são utilizadas na maioria dos estudos de compósitos reforçados com nanocristais de celulose [100,101]. A principal vantagem desta técnica é a preservação do estado de dispersão das nanopartículas no meio líquido.

A natureza hidrofílica da celulose provoca aglomeração durante a secagem e incompatibilidade com matrizes não polares, em razão da formação de ligações de hidrogênio adicionais entre as nanopartículas. Além disso, devido à introdução de grupos sulfato resultantes do processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, os nanocristais apresentam diminuição da estabilidade térmica com temperatura de degradação inferior a 150 °C. No entanto, a maioria das matrizes poliméricas resultantes de síntese petroquímica são fundidas e processadas a 200°C ou acima de 200 °C [102]. Este fato faz com que nanocristais necessitem de uma estabilidade térmica mais elevada.

Para os diferentes sistemas de nanocompósitos reforçados com nanocristais e submetidos a “*melt compounding*”, três estratégias são normalmente utilizadas a fim de melhorar a compatibilidade entre as nanopartículas hidrofílicas e matrizes hidrofóbicas [103]. Se a matriz polimérica é polar, não existe necessidade de compatibilização com a carga [104]. Para matrizes poliméricas apolares, a funcionalização da superfície da carga, como o enxerto de porções hidrofóbicas ou derivatização química, pode melhorar o grau de compatibilidade entre as nanopartículas e a matriz [105-108]. A adsorção de surfactantes ou macromoléculas sobre a superfície dos nanocristais foi utilizada como auxiliar de processamento para compatibilizar as nanopartículas de celulose e a matriz [109,110]. Provou-se que a funcionalização química da superfície dos nanocristais é uma abordagem bastante eficaz para evitar a aglomeração durante a secagem e aumentar a compatibilidade entre as nanopartículas e matrizes não polares [105].

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

A palha de milho foi fornecida moída pela Estação Experimental Agronômica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foram também utilizados: celulose microcristalina comercial (MCC) (Quimsul, Brasil), hexano (Fmaia, Brasil), etanol (Fmaia, Brasil), hidróxido de sódio (Labsynth, Brasil), peróxido de hidrogênio (CAQ Química, Brasil), ácido nítrico (Fmaia, Brasil), ácido sulfúrico (CAQ Química, Brasil), ácido acético (CAQ Química, Brasil), tetraacetiletilenodiamina (TAED) (Acros Organics New Jersey, USA), Todos os solventes e reagentes são de grau analítico. Dodecilsulfato de sódio (SDS, com 98% de pureza) foi adquirido da Acros Organics. Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, com pureza $\geq 98\%$) foi adquirido da Sigma Aldrich. Ambos os tensoativos foram utilizados sem purificação adicional.

A hidroxipropilcelulose (HPC) foi adquirida da Sigma Aldrich (Milwaukee, WI) com massa molar nominal de $100.000 \text{ g. mol}^{-1}$ e utilizada sem purificação adicional.

4.2. Extração da celulose

A palha de milho seca (PM) foi lavada seqüencialmente utilizando um extrator Soxhlet. A extração iniciou com hexano (2 horas), seguida por álcool etílico (2 horas) e água desionizada (4 horas) de modo que os extrativos como a pectina, a suberina, cutina e outros fossem removidos. A Figura 7 esquematiza as várias etapas do processo de extração da celulose.

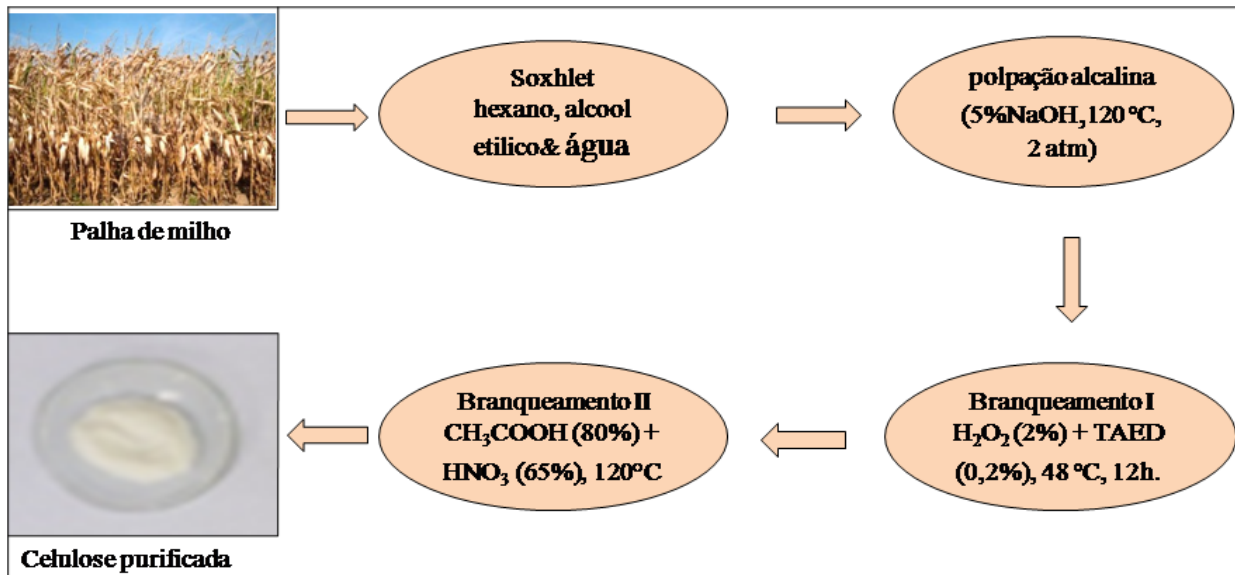


Figura 7. Diagrama esquemático do isolamento da celulose da palha de milho.

A palha de milho foi seca em estufa a 80 °C até massa constante. A deslignificação da palha de milho foi feita em solução aquosa com 5% (m/v) de NaOH a 120 °C e 2 atm de pressão na razão de 1:100 palha/licor (g.mL^{-1}) em autoclave, conforme descrito para testas de soja [111]. A polpa resultante foi filtrada e lavada com água desionizada até pH neutro e, em seguida, seca em estufa a 80 °C. Uma fotografia da polpa de celulose de palha de milho obtida depois de 15 minutos (PM15), em autoclave, é mostrada na Figura 8. A fim de remover a hemicelulose e lignina residuais, a polpa resultante foi branqueada segundo um procedimento relatado para palha de trigo [112] que é constituído de duas etapas:

(i) A polpa de celulose foi tratada com uma solução 2% (v/v) de H₂O₂ e 0,2% (m/v) de solução de tetra-acetil etileno diamina (TAED) a pH 12, durante 12 h, a 48 °C, sob agitação. A proporção de palha/licor (g.mL^{-1}) foi de 1:25. Finalmente, a polpa foi filtrada e lavada com água desionizada até pH neutro.



Figura 8. Amostras de palha de milho (PM), após 15 minutos de autoclave (PM15), após o primeiro branqueamento (PMBI) e a celulose após o segundo branqueamento (PMBII) [113].

(ii) a polpa de celulose seca foi tratada com solução de ácido acético 80% (v/v) na proporção 1:33 de palha/licor (g.mL^{-1}) e uma solução de ácido nítrico a 65% (v/v) na proporção 1:4 polpa/licor (g.mL^{-1}) a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob agitação, durante 30 minutos. A polpa foi filtrada e lavada com água e álcool etílico até pH neutro. A celulose purificada, após esta segunda etapa de branqueamento (PMBII), foi então seca a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ até massa constante. O rendimento global da extração da celulose partindo de palha de milho foi de 20%. A Figura 8 apresenta a palha de milho como recebida (PM), a polpa após 15 minutos em autoclave (PM15), a polpa após o primeiro branqueamento (PMBI) e a celulose da palha de milho após a segunda etapa de branqueamento (PMBII).

4.3. Isolamento dos *whiskers* de celulose

A celulose purificada foi tratada com ácido sulfúrico a 64% (m/m) numa razão de 1:9 de celulose/líquido (g mL^{-1}) tal como descrito por Dong e colaboradores [73], à temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. O tempo de hidrólise foi variado, tendo-se utilizado 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, sob agitação. A reação foi interrompida pela adição de água desionizada gelada, em banho de ultrassom. Após 1 h de centrifugação a 3000 rpm, a parte inferior foi separada e a suspensão foi colocada em um banho de ultrassom durante 15 minutos, a fim de obter uma dispersão uniforme.

A suspensão foi colocada em membranas de diálise (corte de 12.000-14.000 Da, Fisher) e dialisada contra água para remoção do excesso de ácido sulfúrico. A diálise foi realizada por uma semana até pH neutro. A concentração dos *whiskers* em suspensão foi determinada através da pesagem da massa, em triplicata, resultante da evaporação de alíquotas da suspensão aquosa.

4.4. Preparação de sistemas aquosos *whiskers*-surfactantes

Inicialmente preparou-se uma suspensão aquosa de *whiskers* com uma concentração de $0,3 \text{ g.L}^{-1}$. Uma solução aquosa de surfactante (SDS ou CTAB) foi preparada nesta suspensão de *whiskers* ($c = 0,3 \text{ g.L}^{-1}$) de modo a manter a concentração final de SDS em uma faixa de 1mmol.L^{-1} a 20mmol.L^{-1} , enquanto que a concentração de CTAB variou de $0,1\text{mmol.L}^{-1}$ a 15mmol.L^{-1} . A suspensão aquosa de *whisker*/surfactante foi então agitada por 12h em mesa agitadora. As amostras foram analisadas por espalhamento de luz (LS) e potencial zeta (PZ) e cada amostra foi analisada após 1h de centrifugação a 3000 rpm.

4.5. Preparação de filmes de nanocompósitos

Os filmes dos nanocompósitos foram preparados pelo método em solução. Os filmes, com 2%, 4%, 8% e 10% em massa de *whiskers* foram preparados à temperatura ambiente através da mistura de quantidades adequadas de solução aquosa de HPC a 3,0% (m/v) com a suspensão aquosa de *whiskers*. Os sistemas foram em seguida agitados durante 4 horas para assegurar uma completa homogeneização. Os sistemas foram transferidos para placas de Petri de teflon (cerca de 18 ml) e colocados em um dessecador durante uma semana. Finalmente, um filme fino de nanocompósito foi obtido como mostrado na Figura 9. Os filmes foram secos, sob vacuo até massa constante, durante uma semana antes de serem caracterizados.

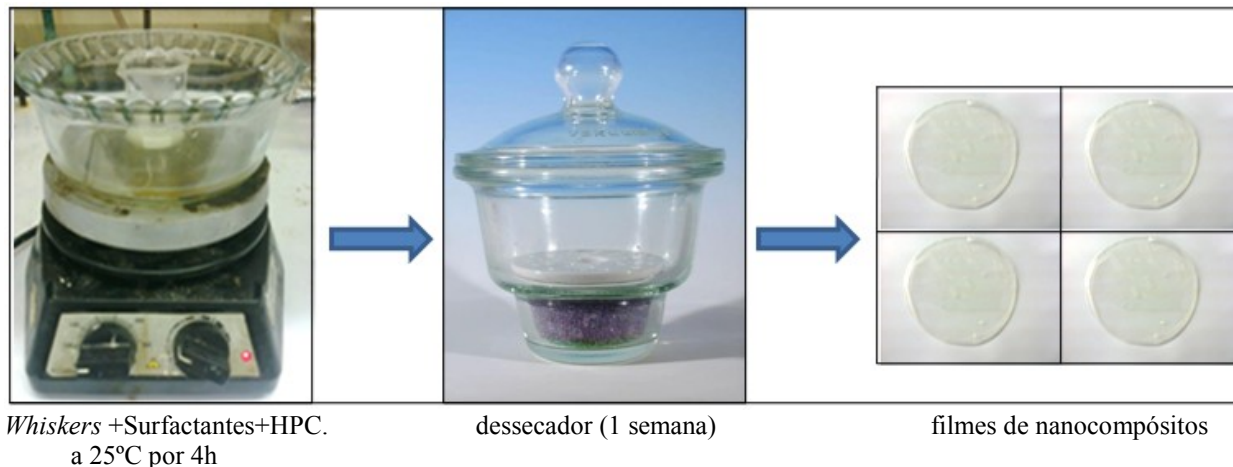


Figura 9. Preparação dos nanocompósitos de hidroxipropilcelulose (HPC).

Outra sequência de filmes foi preparada usando surfactante. A solução de HPC a 3% (m/v) foi preparada por dissolução de 1,5 g de HPC em 50 mL de água desionizada. As soluções foram agitadas durante a noite para assegurar a completa dissolução do polímero. As suspensões de *whiskers* foram preparadas e adicionadas variando a concentração de surfactante como descrito anteriormente (Seção 4.4). Posteriormente foram misturadas em quantidades adequadas a uma solução de HPC. A Tabela IV apresenta os valores de composição dos filmes de HPC, puros e com *whiskers* e surfactantes. Os sistemas finais foram em seguida agitados durante 4 horas para assegurar uma mistura completa. As suspensões foram transferidas para placas de Petri de teflon e colocadas em um dessecador. Estes filmes foram secos durante uma semana. A seguir, os filmes foram cortados em tamanhos adequados para a caracterização via análise térmica e mecânica.

Tabela IV. Composição dos filmes de HPC puro, com *whiskers* e com surfactantes.

Filmes de HPC	Concentração (g.L ⁻¹)	%HPC	%Surfactante	%WH
HPC pura	30	100	-	-
HPC+WH	[WH]=0,3	99	-	1
HPC+WH+5mmol.L ⁻¹ SDS	[SDS]=1,44	94,51	4,54	0,95
HPC+WH+10mmol.L ⁻¹ SDS	[SDS]=2,88	90,41	8,68	0,91
HPC+WH+1mmol.L ⁻¹ CTAB	[CTAB]=0,36	97,85	1,17	0,98
HPC+WH+5mmol.L ⁻¹ CTAB	[CTAB]=1,82	93,40	5,70	0,90

4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1. Caracterização da palha de milho e celulose

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM): Esta técnica foi utilizada para analisar a morfologia da superfície da palha de milho como recebida, da palha livre de extrativos, das polpas após tratamento alcalino e após a primeira etapa do branqueamento bem como da celulose após a segunda etapa de branqueamento. As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio JEOL JSM ® 6060 operando a 10 kV. As amostras foram fixadas em uma placa de alumínio coberta com ouro para eliminar os efeitos de carga dos elétrons.

Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC): As medidas de MDSC foram realizadas utilizando um calorímetro de varredura diferencial da TA Instruments DSC Q2000. A massa das amostras foi mantida a ~7 mg e foram utilizadas cápsulas hermeticamente fechadas e após, foi feito um orifício na tampa. Dois procedimentos foram utilizados nas amostras de celulose da palha de milho, obtida após o branqueamento II (PMBII), para as análises de MDSC. No primeiro procedimento, as amostras foram equilibradas a 35 °C durante 5 minutos e aquecidas a 395 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O segundo procedimento foi realizado através da aplicação de uma rampa de 30 °C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente até 150 °C e equilibrada nesta temperatura durante 5 minutos para remover a água adsorvida, como

sugerido na literatura [114]. Após esta condição isotérmica, as amostras foram resfriadas até 35 °C e uma segunda varredura foi realizada a 5 °C min⁻¹ até 395°C. As análises de MDSC foram realizadas sob atmosfera inerte de N₂ a um fluxo de 50mL min⁻¹, usando modulação de amplitude de temperatura de ± 1 °C e um período de modulação de 60 s.

Análise térmica diferencial simultânea (DSC-TGA): Esta técnica foi aplicada nas amostras de celulose PMBII e MCC. As análises foram realizadas com um equipamento Q600 SDT da TA Instruments sob atmosfera inerte de N₂ a um fluxo de 100 mL min⁻¹. A taxa de aquecimento foi de 5 °C min⁻¹. A massa das amostras foi de cerca de 7 mg.

Difração de raios-X (WAXD): As análises de WAXD foram realizadas utilizando um difratômetro Siemens D-500. A celulose da palha de milho (PMBII) em pó, foi analisada no modo de reflexão usando um raio-X incidente de CuK α com um comprimento de onda de 1,54 Å e largura de 0.05° min⁻¹, ângulo 2 θ =0 a 40°. O método Segal foi utilizado para calcular a cristalinidade das amostras [115]. A equação de Scherrer foi usada para calcular o tamanho do cristal, tal como descrito por Abbott & Bismarck [116].

4.6.2. Caracterização dos *whiskers* e interações *whiskers*/surfactantes

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM): Os *whiskers* de celulose foram avaliados por um microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Para esta análise, foram preparadas amostras em suspensão aquosa neutra diluída. Para as imagens de TEM, gotas da suspensão dos *whiskers* da celulose de palha de milho foram depositadas sobre orifício de grade revestida de carbono e o excesso de água foi evaporado. As amostras foram coradas negativamente com solução 2% de acetato de uranila e observadas em microscópio eletrônico JEOL JEM 1200F_xII operando a 80 kV. As dimensões dos *whiskers* foram determinadas com o auxílio do software Image Tools.

Microscopia da Luz Polarizada (POM): As suspensões de *whiskers*, assim como os sistemas de *whiskers*-surfactantes foram submetidos à microscopia óptica utilizando um microscópio óptico invertido da marca Olympus modelo PM20, usando lentes com ampliação de 40x com imersão em óleo e com elevada abertura (NA = 1,4). As suspensões aquosas de *whiskers* assim

como as de *whiskers*-surfactantes foram colocadas sobre uma lâmina de vidro com dimensões de 10x3 cm, a qual foi coberta com outra lâmina. Foi então aplicado movimento de cisalhamento.

Espalhamento de Luz (LS): As medidas de espalhamento de luz foram realizadas em um espectrômetro Brookhaven Instruments BI-9000 AT com um laser He-Ne (Coherent) em 632,8 nm, 35 mW). Um prisma Glan-Thomson foi colocado na entrada da fotomultiplicadora. A posição correta do prisma foi verificada em função da razão de despolarização de tolueno ($\rho_V = 0,359$) [117]. Antes das medidas, cada amostra foi agitada durante 24 horas a fim de obter uma boa suspensão dos *whiskers*/surfactantes. As amostras foram então centrifugadas a 3000 rpm durante 1 h.

Potencial Zeta (PZ): As suspensões dos nanocristais, assim como as suspensões *whiskers*/surfactantes foram analisadas via potencial zeta (equipamento ZetaPALS) Model S/N: 31450 (Brookhaven Instruments). Este equipamento também permite calcular a condutância elétrica dos sistemas.

4.6.3. Caracterização dos bionanocompósitos

Ângulo de contato: As medidas de ângulo de contato estático em água (WCA) foram realizadas à temperatura ambiente usando-se uma gota de água desionizada de cerca de 4 a 6 μL , que foi gentilmente depositada sobre a superfície dos filmes de HPC. As imagens foram capturadas usando-se um Microscópio Digital Blue (QX5) com uma câmera digital, tendo-se utilizado o software SurfTens 3.0 para o cálculo do ângulo de contato estático. Os valores determinados para WCA são médias de seis determinações realizadas em diferentes áreas de cada superfície da amostra, e foram realizadas tão rápido quanto possível, pois a matriz de HPC é solúvel em água.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM): O procedimento experimental foi o mesmo descrito no item 4.6.1.

Análise Termogravimétrica (TGA): As análises de TGA foram realizadas na faixa de temperatura entre 30-700 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera inerte de N_2 (fluxo: 50 mL min^{-1}) usando um modelo TA Instruments TGA Q5000 IR. A massa da amostra foi mantida a ~ 7 mg. A microbalança TGA teve uma precisão de $\pm 0,1$ mg.

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA): Os filmes nanocompósitos foram caracterizados usando o analisador DMA Q800 V7.0 Módulo Multi-Frequency, TA Instruments. As análises foram realizadas em uma frequência de 1 Hz, com taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em faixa de temperatura de -30 a 150 °C, no módulo tração, com uma amplitude de deformação de 0,1%. A espessura média das amostras foi de 0,45 mm, largura de 7,2 mm e comprimento de 10-12 mm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da celulose da palha de milho

5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi utilizada para analisar a morfologia da superfície das várias amostras obtidas durante os diferentes tratamentos na extração de celulose (Figura 10). Na Figura 10A é possível observar a superfície da PM como recebida. Na Figura 10B, após a remoção de extrativos (Soxhlet), como a pectina, suberina, cutina entre outros é possível observar uma superfície menos enrugada. Após 15 min de tratamento em autoclave as fibras tornaram-se retorcidas (10C). À medida que o processo de isolamento de celulose avança para as etapas seguintes pode-se observar as fibras de celulose mais expostas, livres de lignina e hemicelulose, o que pode ser observado pelas Figuras 10D e 10E.

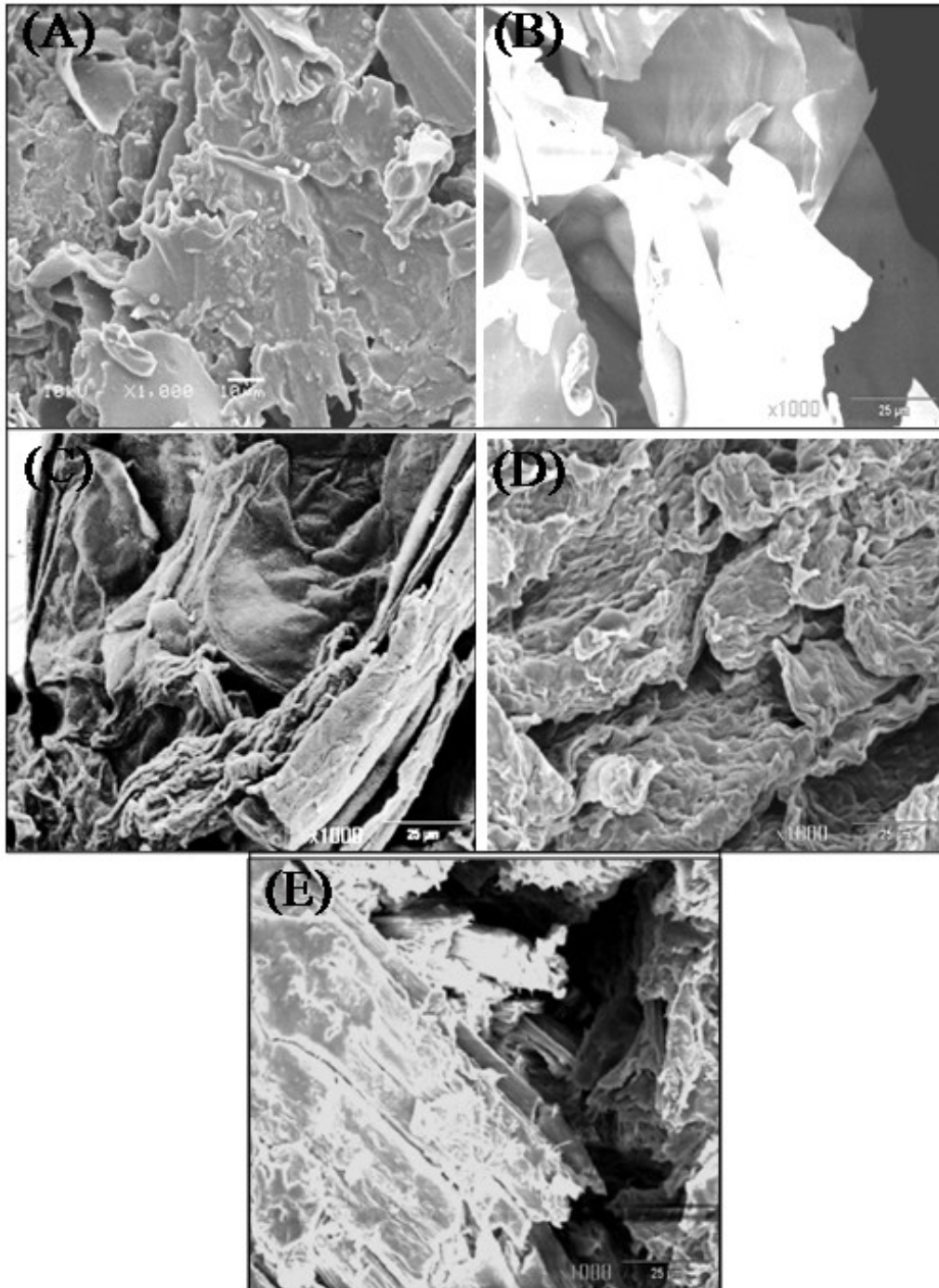


Figura 10. Análise morfológica por SEM (A) palha de milho como recebida, (PM) (B) palha de milho livre de extrativos, (C) polpa após 15 minutos de autoclave, (PM15) (D) polpa após o primeiro branqueamento (PMBI) e (E) celulose da palha de milho após o segundo branqueamento (PMBII).

5.1.2. Análise térmica diferencial simultânea (DSC-TGA)

A análise térmica diferencial simultânea permite a análise das amostras por técnicas de TGA e de DSC simultaneamente, tendo sido utilizada para caracterizar a celulose da palha de milho e para comparar o seu comportamento com o da celulose microcristalina comercial (MCC). A Figura 11 mostra a curva de perda de massa (TGA), a curva da derivada de perda de massa (DTG) e a curva de fluxo de calor (DSC) da celulose da palha de milho (PMBII) a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob atmosfera de nitrogênio. Analisando a curva 1 de perda de massa, verificou-se que a perda de água, determinada a partir de 30 até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi de cerca de 4,8 % em massa (não mostrado). É possível observar na curva 1 que a celulose decompõe-se em uma única etapa e este comportamento indica que a hemicelulose e lignina foram completamente removidas durante os tratamentos alcalino e de branqueamento. Nenhum ombro foi observado na curva de DTG na celulose da palha de milho (curva 2) indicando a ausência de hemicelulose ou lignina residuais. A taxa máxima de decomposição desta celulose ocorreu a $339\text{ }^{\circ}\text{C}$ (máximo do pico). Segundo a literatura [69, 118, 119] os produtos da pirólise da celulose (em atmosfera de nitrogênio) são gases, resíduos carbonizados e cinzas, sendo que, o principal produto gasoso é o CO, além de gases em menores quantidades como o CO_2 , o CH_4 e outros gases orgânicos.

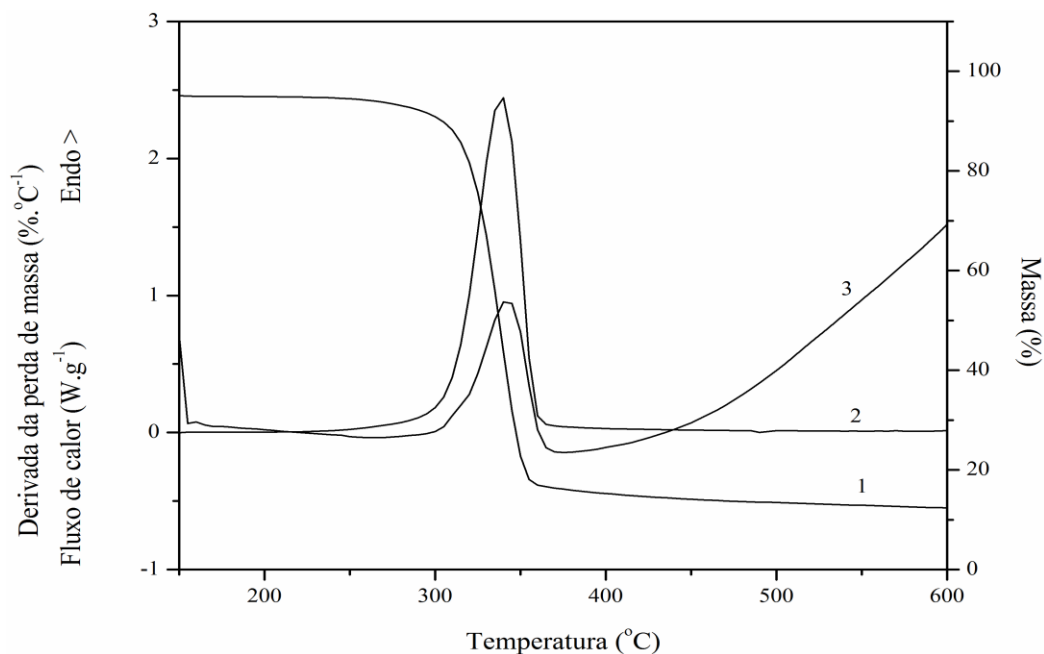


Figura 11. Curvas de DSC-TGA da celulose da palha de milho (PMBII): TGA (1), DTG (2) e DSC (3).

As variações na temperatura da taxa máxima de degradação da celulose têm sido discutidas em trabalhos recentes: o deslocamento dos máximos pode ser influenciado pela cristalinidade [120], pelo tamanho do cristal [121] e pela atmosfera utilizada (geralmente nitrogênio ou ar) [122]. A degradação térmica da celulose da palha de milho produziu cerca de ~ 13 % de massa residual no final do processo (600°C), valor que concorda com a massa residual da MCC determinada nas mesmas condições (~ 12 %)[69]. Na curva de DSC (curva 3) um pico endotérmico foi detectado na região entre 250° C e 380 °C. Esta transição pode ser atribuída à fusão das regiões cristalinas na celulose da palha de milho. Foi observado um máximo a 342°C, o qual é muito próximo ao valor máximo do pico de temperatura da curva da DTG. As curvas DSC-TGA simultâneas da celulose comercial microcristalina (MCC) apresentaram padrões similares [69]. Os dados numéricos obtidos a partir destas análises estão apresentados na Tabela V. Na próxima secção (5.1.3) estas transições serão melhor justificadas com base nos resultados de MDSC.

Tabela V. Dados obtidos via análise térmica (taxa de aquecimento: 5°C min⁻¹).

Celulose	TGA		DSC	MDSC		
	T _{pico} ^a (°C)	H ₂ O (%) ^e	Residual (%) ^e	T _{pico} ^b (°C)	T _{pico} ^d (°C)	T _{pico} ^c (°C)
Celulose da palha de milho (PMBII)	339±2	4,8	12,8	342±2	346±3	330±2
Celulose microcristalina comercial (MCC)	350±1	4,0	11,8	348±1	359±2	344±1

^{a,b,c}T_{pico} = Temperatura na velocidade máxima determinada na DTG (decomposição), DSC e MDSC (fusão e decomposição).

^dT_{pico} = Temperatura na velocidade máxima determinada para os vales exotérmicos MDSC.

^e% = massa/massa

Na Tabela V pode-se observar que as temperaturas de fusão (DSC) e de degradação (TGA) da celulose da palha de milho foram mais baixas que aquelas da celulose comercial microcristalina(MCC). Conforme determinado pelas curvas de DSC, os valores dos picos de fusão são muito semelhantes àqueles obtidos com base nas curvas de degradação (DTG). Desta forma, a técnica de análise térmica diferencial simultânea (DSC-TGA) mostrou que as curvas de

DTG e DSC apresentaram um único processo na região de temperaturas mais altas onde ocorre a degradação da celulose de palha de milho, também chamado de processo de decomposição térmica.

5.1.3. Calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC)

Eventos endotérmicos em polímeros celulósicos, tais como fusão e degradação são detectados muito próximos uns aos outros e podem ainda estar sobrepostos, como mostrado pelos experimentos de DSC-TGA (Figura 11). A técnica de MDSC é muito útil para melhor distinguir ambos os eventos, uma vez que permite a separação dos eventos térmicos reversíveis e não reversíveis quando uma modulação senoidal é sobreposta a uma taxa de aquecimento linear convencional durante um experimento térmico diferencial. No caso da celulose, quando o processo de fusão-degradação ocorre sob atmosfera inerte, a degradação é detectada como uma transição endotérmica na curva de fluxo de calor não inversa, estando relacionada à decomposição e à volatilização. Quando a análise é conduzida sob atmosfera oxidante, uma transição exotérmica pode também ser visualizada, sendo atribuída a um processo de carbonização (como anteriormente mencionado na literatura) [44]. A Figura 12 mostra as curvas de fluxo de calor da celulose da palha de milho analisadas por MDSC para o primeiro (a) e o segundo (b) procedimentos, isto é, sem e com a etapa isotérmica para eliminar a umidade respectivamente.

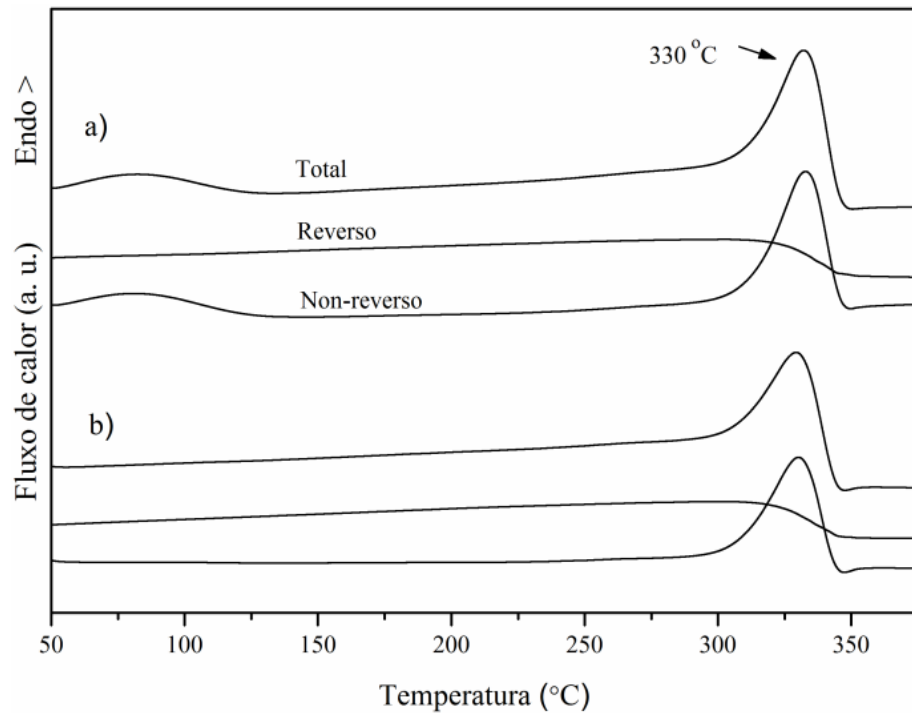


Figura 12. Curvas de MDSC da celulose da palha de milho: a) primeiro procedimento, sem a etapa isotérmica; b) segundo procedimento, com a etapa isotérmica para eliminar a umidade.

Dois eventos principais podem ser visualizados no conjunto de curvas da Figura 12a, considerando-se a curva total e a curva não reversa de fluxo de calor. Abaixo de 150°C, nota-se o primeiro pico endotérmico que é devido à perda de água. A segunda transição endotérmica com um máximo a 330 °C pode ser atribuída à fusão da celulose. Nenhuma outra transição é facilmente detectada nestas curvas. Observando-se a curva de fluxo de calor reverso, uma alteração da capacidade térmica da amostra pode ser encontrada na região de ~300 °C até 350 °C. Esta alteração indica que a composição química foi alterada. Rosa e colaboradores [69] atribuíram essa transformação cinética a reações de despolimerização e carbonização. Na Figura 12b estão mostrados as curvas de MDSC de celulose de palha de milho relativas ao segundo procedimento, anteriormente descrito. De acordo com este procedimento, uma etapa isotérmica adicional foi realizada para eliminação da água. Como esperado, não foi detectado nenhum pico devido à liberação da água na curva total e na curva não reversa. A transição endotérmica encontrada a 330°C é semelhante à da Figura 12a, estando também relacionada à fusão. No entanto, neste caso, um pequeno pico exotérmico após esta transição pode ser observado nas curvas total e não reversa. Esta transição a 346°C pode ser atribuída à despolimerização da

celulose e está de acordo com a mudança na capacidade térmica observada nesta temperatura na curva de fluxo de calor inverso.

Em trabalho anterior do grupo de pesquisa, foram apresentados termogramas das amostras de MCC e da celulose da casca de arroz [69]. Eles são muito semelhantes aos termogramas da celulose da palha de milho (PMBII). A principal diferença nas curvas de MDSC da PMBII reside no aparecimento de pequenos vales exotérmicos após o processo de fusão, no caso das amostras secas. Na Tabela V são também mostrados os dados obtidos a partir da análise térmica de MDSC para as celulosas da palha de milho e celulose comercial microcristalina (MCC). Novamente, pode ser observado que o pico correspondente à fusão ocorreu a uma temperatura mais baixa para a celulose da palha de milho (PMBII) do que para a MCC, como também foi evidenciado por DSC-TGA (Tabela V). Através da Tabela V, pode ser verificado que os valores das temperaturas de degradação térmica determinadas por MDSC são um pouco mais elevados do que os valores encontrados através das análises de DSC-TGA, enquanto que as temperaturas de fusão são inferiores. Durante o processo de decomposição, as curvas de MDSC não apresentaram um processo endotérmico único, como foi o caso observado através da técnica de DSC-TGA simultâneas. Conclui-se que estas técnicas complementares são necessárias para que se possa melhor entender o processo de degradação.

5.1.4. Difração de raios- X (WAXD)

A técnica de difração de raios-X foi empregada neste trabalho para analisar a cristalinidade da celulose. A Figura 13 mostra difratograma de raios-X para celulose da palha de milho. De acordo com a revisão de Bansal e colaboradores [123], o método mais utilizado para calcular o índice de cristalinidade da celulose é o método Segal, sendo citado em vários trabalhos. É um método simples que utiliza a altura dos picos e calcula o índice de cristalinidade pela seguinte equação:

$$\chi_C = 100 \times (I_{200} - I_{AM})/I_{200} \quad (1)$$

Onde I_{200} é o o pico mais alto que representa tanto a parte cristalina como a parte amorfa do material. A altura do “vale” que se situa entre os picos 200 e 110 é I_{AM} e representa apenas o material amorfo das fibras celulósicas.

O difratograma apresenta um pico alto, estreito e bem definido em 2θ a cerca de 22° e um pico menor a cerca de 15° . O pico principal apresenta as características da celulose nativa, como relatado na literatura [123] .

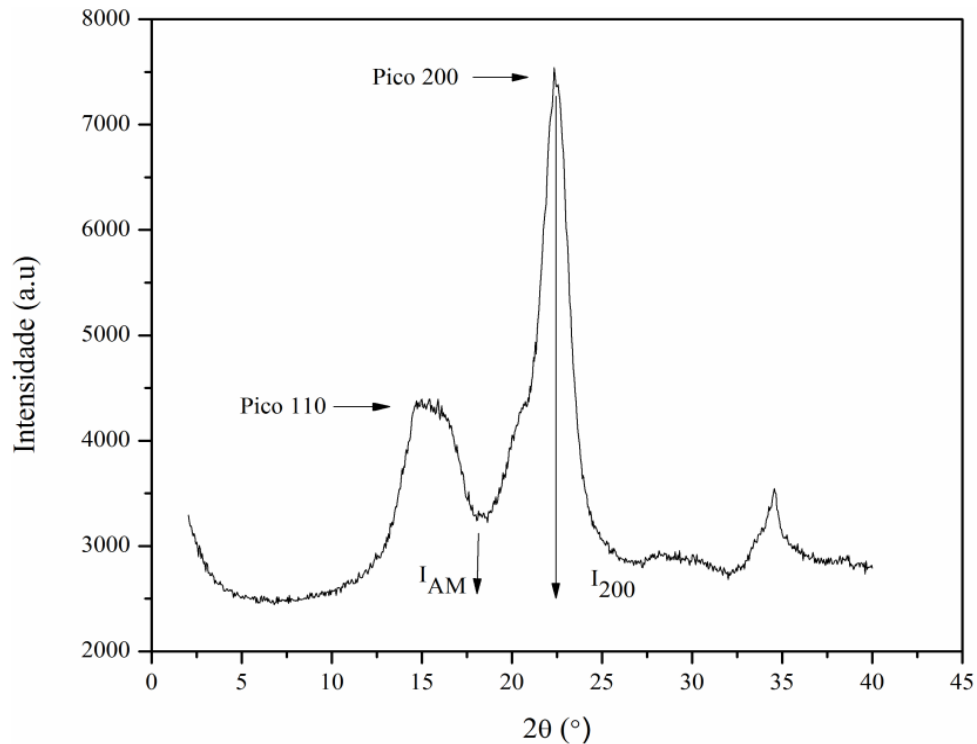


Figura 13. Difratograma de raios-X da celulose da palha de milho (30 minutos de branqueamento).

O valor do índice de cristalinidade foi calculado usando a equação 1. O tamanho dos cristais foi obtido por meio da equação de Scherrer como se segue:

$$L_{[200]} = \frac{k\lambda}{\beta_{[200]}\cos\theta} \quad (2)$$

Onde $L_{[200]}$ é o tamanho do cristalito, k é a constante de Scherrer que vale 0,84 para celulose [48], λ é o comprimento de onda de raios-X, $\beta_{[200]}$ corresponde à largura do pico [200] à metade de sua intensidade. Os valores do índice de cristalinidade (X_c) e do tamanho do cristal (L) para a celulose da palha de milho foram calculadas como $X_c = (75,5 \pm 0,7)$ e $L = (38 \pm 3) \text{ \AA}$.

Para MCC os seguintes valores foram obtidos: $\chi_c = (79,1 \pm 0,2)$ e $L = (43 \pm 2)$ Å . O valor do índice de cristalinidade da celulose da palha de milho é muito próximo ao encontrado para a celulose comercial microcristalina (MCC), sendo semelhante ao valor de χ_c relatado para as fibras de sisal ($\chi_c = 75$ %) [44]. Estes resultados mostram que o processo utilizado neste trabalho para extração da celulose é adequado para a obtenção de celulose altamente cristalina a partir da palha de milho.

Os resultados de WAXD demonstram também que os tamanhos dos cristais de celulose de palha de milho e da celulose microcristalina comercial (MCC) são iguais (dentro do erro experimental) e por isto não justificam a diferença nas temperaturas de degradação dessas celulosas. As semelhanças nas propriedades de índice de cristalinidade e tamanhos de cristal sugerem também que essas propriedades não influenciam na temperatura de degradação da celulose da palha de milho. Em trabalho anterior do grupo de pesquisa, foi evidenciado por FTIR-ATR [124] que, após o segundo procedimento de branqueamento, alguns grupos acetila foram enxertados à celulose da palha de milho. Estes grupos podem ser os responsáveis pela redução da temperatura de degradação da celulose da palha de milho em comparação com a MCC. Por outro lado, o valor encontrado para o tamanho do cristal está de acordo com os dados de Abbott e colaboradores [116], indicando que o processo utilizado no presente trabalho, com várias etapas e livre de cloro, é altamente eficiente para remover a lignina e hemicelulosas a partir de palha de milho.

5.2 . Caracterização dos *whiskers* e interações *whisker/surfactante*

5.2.1 . Espalhamento de luz

O espalhamento de luz reúne um grupo de técnicas que analisam as flutuações da intensidade da luz espalhada a partir de vários sistemas, incluindo soluções de macromoléculas. Neste trabalho, o espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS) foram utilizados. Observou-se que as suspensões aquosas dos *whiskers* de celulose foram capazes de despolarizar a luz como relatado na literatura [125]. A razão de despolarização (ρ_v) é um parâmetro que

representa a relação entre a intensidade da luz despolarizada para luz polarizada e é definida pela seguinte equação:

$$\rho_v = I_{VH}/I_{VV} \quad (3)$$

Onde ρ_v é a razão de despolarização, I_{VH} é a intensidade da luz espalhada coletada em geometria VH, i.e. o feixe incidente é polarizado verticalmente e o feixe espalhado tem a direção perpendicular à incidente, I_{VV} é a intensidade da luz espalhada onde ambos os feixes são polarizados verticalmente[126]. A razão de despolarização foi determinada para vários tempos de hidrólise para verificar se este parâmetro poderia indicar um tempo ótimo de isolamento dos *whiskers*. A medida que os *whiskers* fossem sendo isolados, esperava-se um aumento da razão de despolarização devido a sua anisotropia e alta razão de aspecto. No entanto neste estudo, verificou-se através dos resultados (como mostrado na Tabela VI) que ρ_v é independente do tempo de hidrólise e que apresenta um valor médio de 0,021.

Tabela VI. Razão de despolarização das suspensões aquosas dos *whiskers* de celulose da palha de milho, obtidos para vários tempos de hidrólise a 25° C (precisão em ρ_v de 10 %), ângulo de 90°, $C_{WH}= 0,3 \text{ g.L}^{-1}$.

Tempo de hidrólise (min)	Razão de despolarização (ρ_v)
15	0,023
30	0,019
60	0,022
90	0,020
120	0,020
150	0,023
180	0,019

De acordo com Beck-Candanedo e colaboradores [127], o comprimento dos *whiskers* é dependente da fonte de celulose. No entanto é interessante observar que o valor médio da razão de despolarização dos *whiskers* de celulose da palha de milho é o mesmo que foi encontrado para os *whiskers* de algodão [125] porém, maior do que a amilose i.e. 0,006 [126]. Nesta tese verificou-se que a razão de despolarização não depende da fonte da celulose. Isto pode ser

explicado considerando que ρ_v pode ser relacionada à anisotropia óptica molecular. De acordo com Berne e Pecora [128], a anisotropia óptica molecular, por sua vez, pode ser relacionada às anisotropias das unidades que constituem a cadeia e às propriedades que determinam a configuração molecular. Portanto, a razão de despolarização pode ser considerada como uma propriedade intrínseca das moléculas em cadeia anisotrópicas. Uma vez que diferentes fontes de biomassa fornecem a molécula em cadeia chamada celulose, composta das mesmas unidades de glicopirranose unidas por ligações β -(1, 4), a razão de despolarização deve ser a mesma para os *whiskers* de celulose, não importando a fonte da qual se origina a celulose. Além disso, espera-se que os *whiskers* de celulose e a amilose devam, de fato, apresentar diferentes valores de razão de despolarização porque esta razão depende da configuração molecular .

O espalhamento de luz dinâmico tornou-se uma técnica padrão para investigar as suspensões coloidais e soluções de polímeros. A função de autocorrelação $g_1(t)$ do campo elétrico pode ser relacionada a uma distribuição de tempos de relaxação $A(\tau)$ frequentemente através de uma transformada de Laplace. Neste trabalho, esta operação matemática foi feita usando o software REPES [129] .

Em sistemas simples, a distribuição de tempo de relaxação $A(\tau)$ pode ser relacionada a uma distribuição de massas molares, tamanhos de partículas, coeficientes de difusão ou de outras grandezas fisicamente relevantes. Em sistemas complexos, a $A(\tau)$ pode conter vários componentes, mas sua identificação nem sempre é evidente [130].

A Figura 14 mostra um exemplo típico de distribuição de tempos de relaxação a um ângulo de 45° obtido para uma suspensão de *whiskers* de celulose de palha de milho preparados em vários tempos de hidrólise a 25°C . A concentração dos *whiskers* foi mantida a $0,3\text{g.L}^{-1}$.

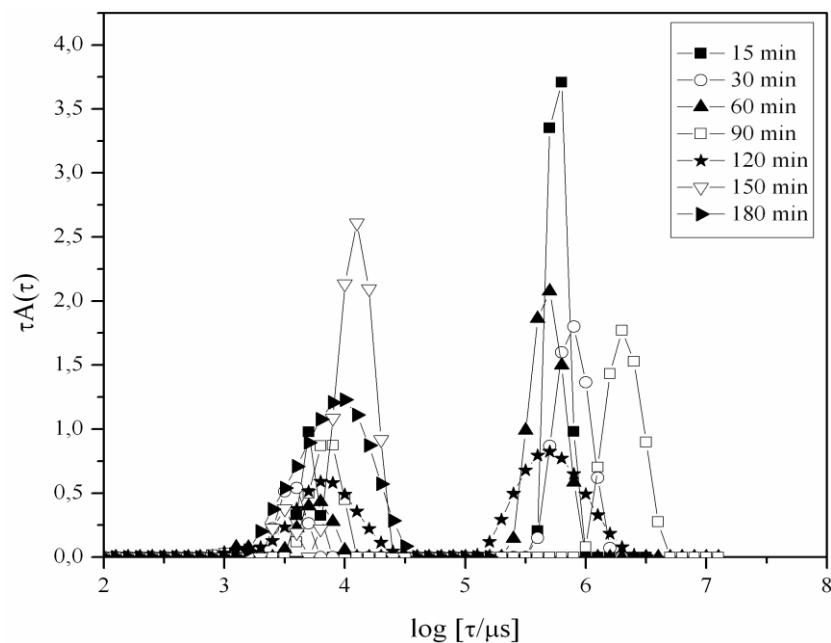


Figura 14. Distribuição dos tempos de relaxação para concentração de $0.3g.L^{-1}$ de suspensões de *whiskers* preparadas em vários tempos de hidrólise ($T = 298 K$ e ângulo 45°).

Como pode ser observado, a medida do espalhamento da luz dinâmica a um ângulo de 45° , seguida pela análise do REPES, da suspensão de *whiskers* preparada com curto tempo de hidrólise (15 minutos) foi capaz de detectar um pico de estreita distribuição situada a tempos de relaxação mais longos e outro de baixíssima intensidade a tempos de relaxação mais curtos. Por outro lado, à medida que aumenta o tempo de hidrólise, os picos de distribuição tornam-se mais largos e com altura menor. Além disso, o processo dinâmico mostra que as suspensões de *whiskers*, preparados em tempos de hidrólise inferiores a 120 minutos, apresentam dois picos, um a tempos mais curtos e o outro a tempos mais longos, que podem ser devidos aos cristais individuais e aos agregados de *whiskers*, respectivamente. Os picos em tempos de relaxação mais longos (no intervalo entre $10^5\mu s$ e $10^7\mu s$) devem ser atribuídos aos agregados. Os *whiskers* preparados em 150 minutos de hidrólise mostram apenas um pico estreito (no intervalo entre $10^{3.5}\mu s$ e $10^{4.5}\mu s$). Este pico estreito indica que 150 minutos de hidrólise é o tempo ideal para a reação porque os *whiskers* estão mais bem dispersos e isolados. Além disso, esta amostra (150min) apresentou sinais mais altos de intensidade de luz espalhada despolarizada, na geometria VH, em comparação com os tempos de hidrólise mais curtos. A Figura 15 mostra

funções típicas de correlação da intensidade, utilizando geometrias VH e VV, para os *whiskers* preparados com 150 minutos de hidrólise ácida.

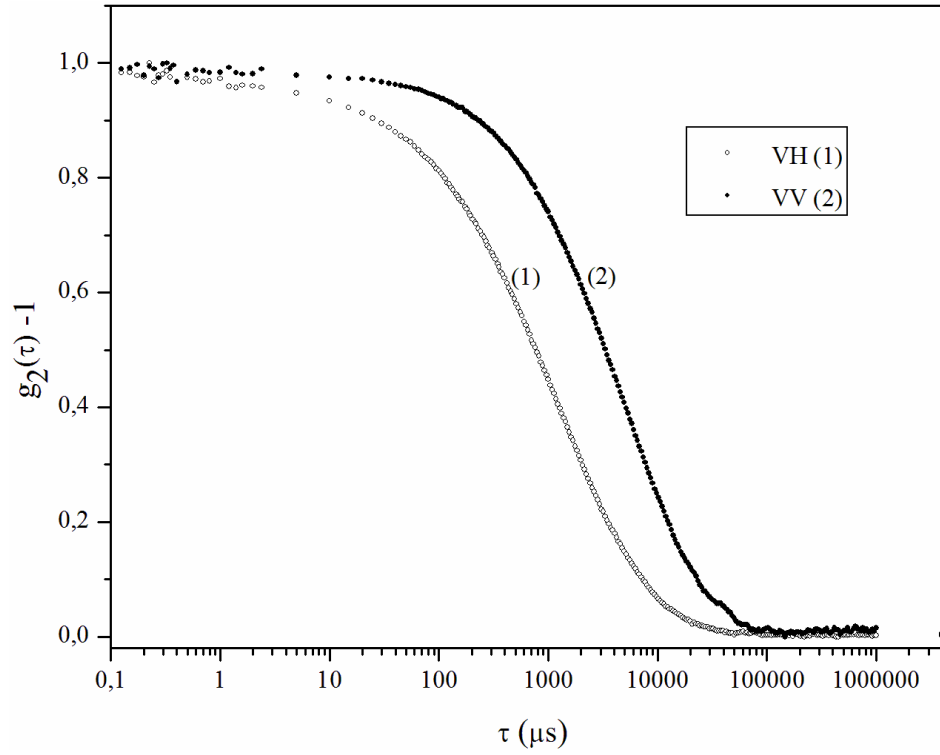


Figura 15. Funções de correlação normalizada para os *whiskers* preparados com 150min de hidrólise, ângulo de 45° e concentração 0,3 g.L⁻¹.

Para uma suspensão de *whiskers* de celulose da palha de milho a 25°C, com 150 minutos de hidrólise, a uma concentração de *whiskers* de 0,3g.L⁻¹, a Figura 16 mostra os resultados da frequência em função do quadrado do vetor de espalhamento. Como a reta passa pela origem, conclui-se que na geometria VV o movimento das partículas deve-se apenas à difusão translacional. A equação (4) representa esta relação entre a frequência (Γ) e o quadrado do vetor de espalhamento (q), onde D é ao coeficiente de difusão translacional.

$$\Gamma = Dq^2 \quad (4)$$

Caso houvesse difusão rotacional, a reta não passaria pela origem e um termo adicional deveria ser acrescentado à equação 4 [121]:

$$\Gamma = Dq^2 + 6\theta \quad (5)$$

Na equação 5 o termo θ representa o coeficiente de difusão rotacional, o qual é determinado na geometria VH. Além disso, para o mesmo modo de relaxação, a frequência na geometria VH é mais alta que na geometria VV. Isto explica, considerando a Figura 16, que a curva da função de correlação ($g_2(\tau) - 1$) na geometria VH esteja mais deslocada para a esquerda do que a a curva na geometria VV.

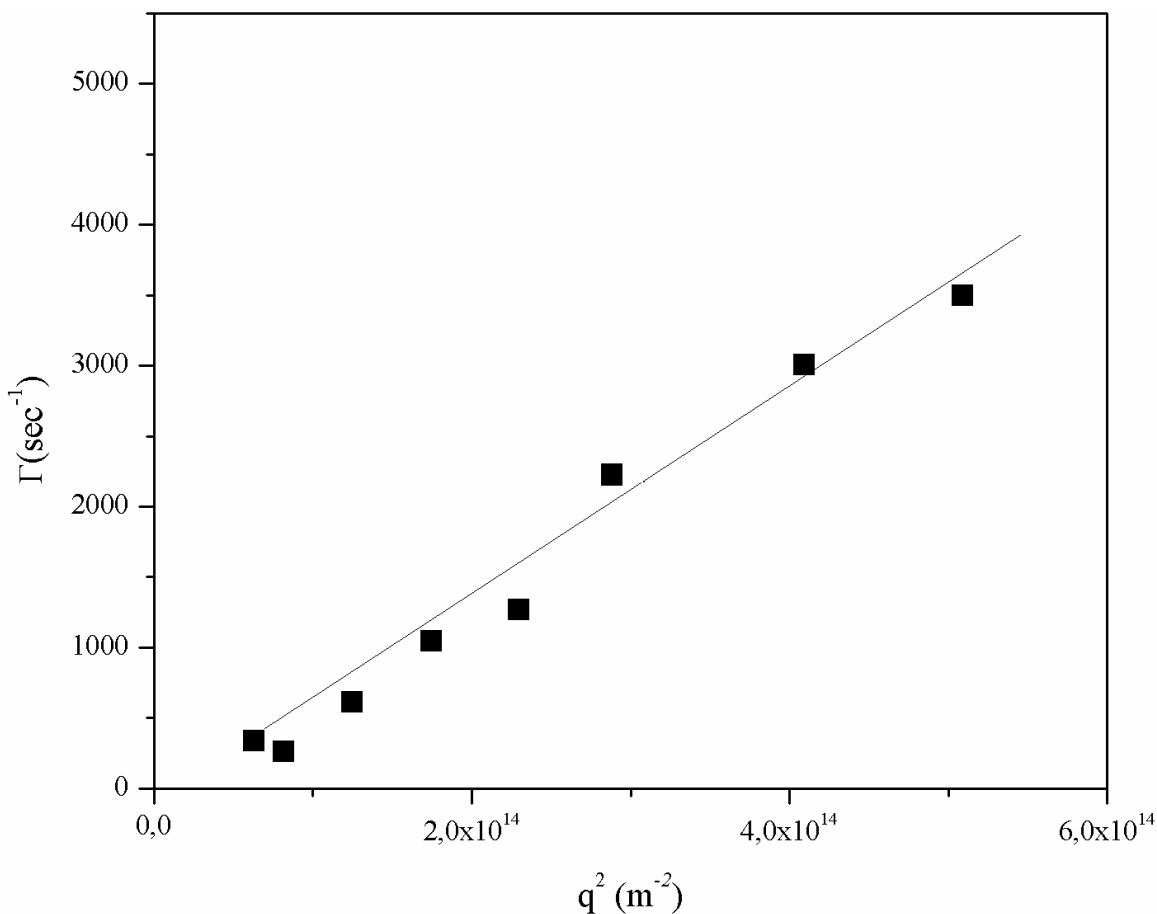


Figura 16. Frequência (s^{-1}) vs. quadrado do vetor de espalhamento $q^2(m^{-2})$ para suspensão de *whiskers* em concentração $0,3g.L^{-1}$ com 150 minutos de tempo de hidrólise, $T = 298 K$, para geometria VV.

A Figura 17 mostra as distribuições de tempos de relaxação para o sistema SDS/*whiskers*, para o ângulo de 90° . Nota-se que na ausência do surfactante, os *whiskers* mostraram um único pico. Ao se utilizar concentrações de SDS iguais a $5mmol.L^{-1}$ e $10mmol.L^{-1}$ os máximos dos picos não são deslocados. Quando se empregam as concentrações de $15mmol.L^{-1}$ e $20mmol.L^{-1}$ de SDS, os picos e seus máximos são deslocados para tempos mais longos. A Figura 18 mostra as

distribuições dos tempos de relaxação para os mesmos sistemas, para o ângulo de 45° . Nota-se que ocorrem deslocamentos do valor máximo do pico para quaisquer concentrações de SDS. Estes efeitos da concentração de SDS podem ser compreendidos em termos da ocorrência de interações específicas entre as moléculas do surfactante SDS e os *whiskers*.

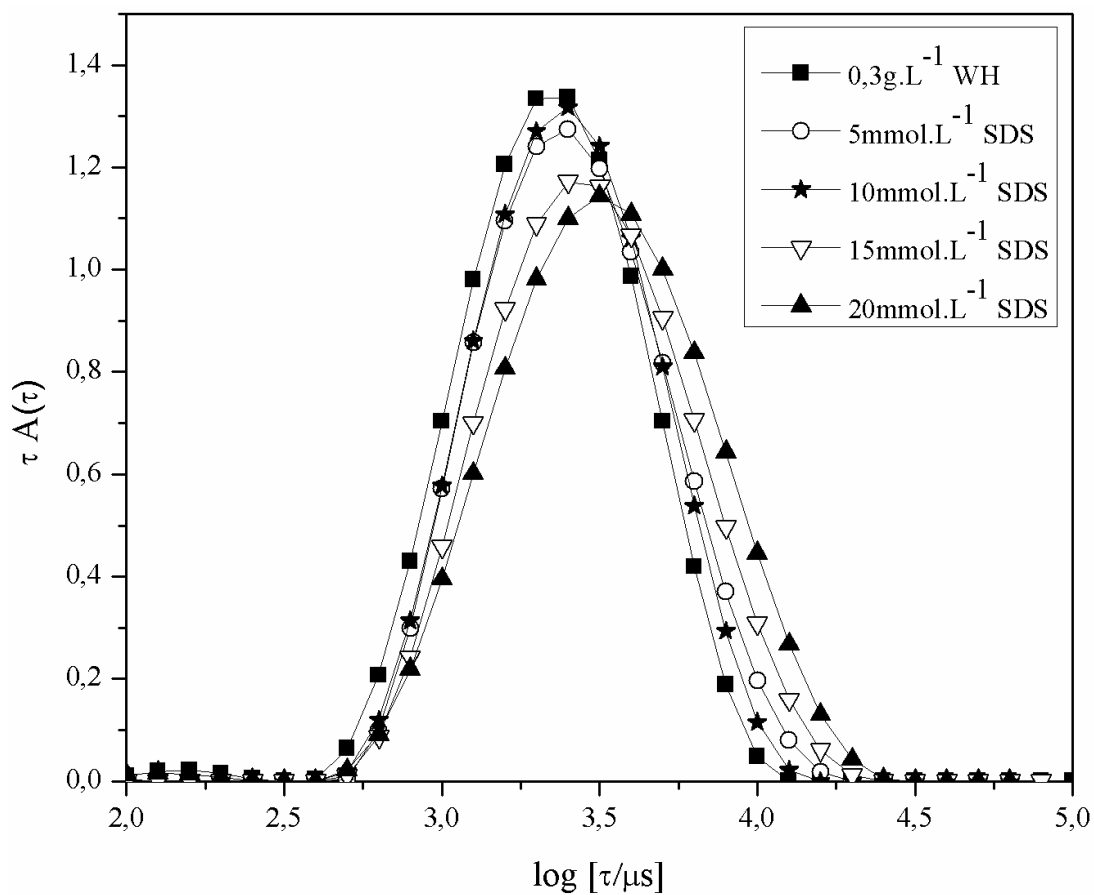


Figura 17. Distribuição dos tempos de relaxação para sistemas *whiskers*/SDS, em concentração de $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de *whiskers*, para ângulo de 90° ($T = 298 \text{ K}$).

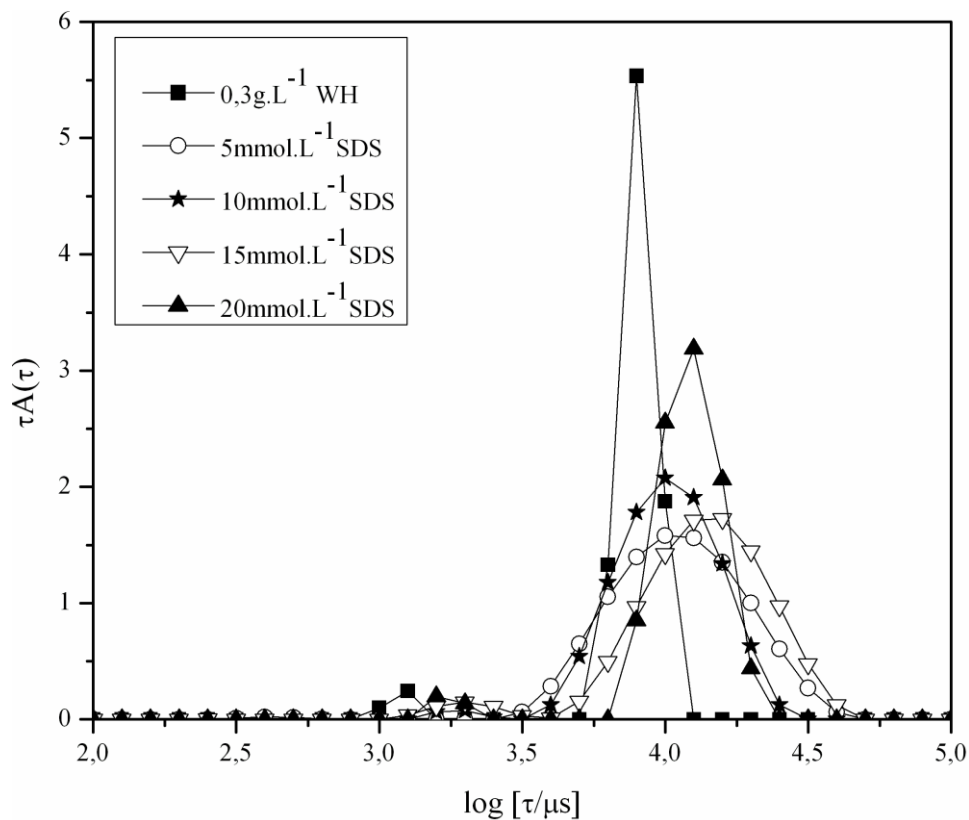


Figura 18. Distribuição dos tempos de relaxação para sistemas *whiskers*/SDS, em concentração de $0,3\text{g.L}^{-1}$ de *whiskers*, para ângulo de 45° ($T = 298\text{ K}$).

Na Figura 19 pode-se observar que a presença do surfactante catiônico CTAB modificou todas as distribuições. Na concentração $[\text{CTAB}] = 1\text{mmol.L}^{-1}$ a distribuição tornou-se mais alta e mais estreita devido à ligação das micelas do surfactante aos *whiskers*. No ângulo de 90° a adição de surfactante acima da CAC deslocou os picos apenas levemente para tempos mais longos.

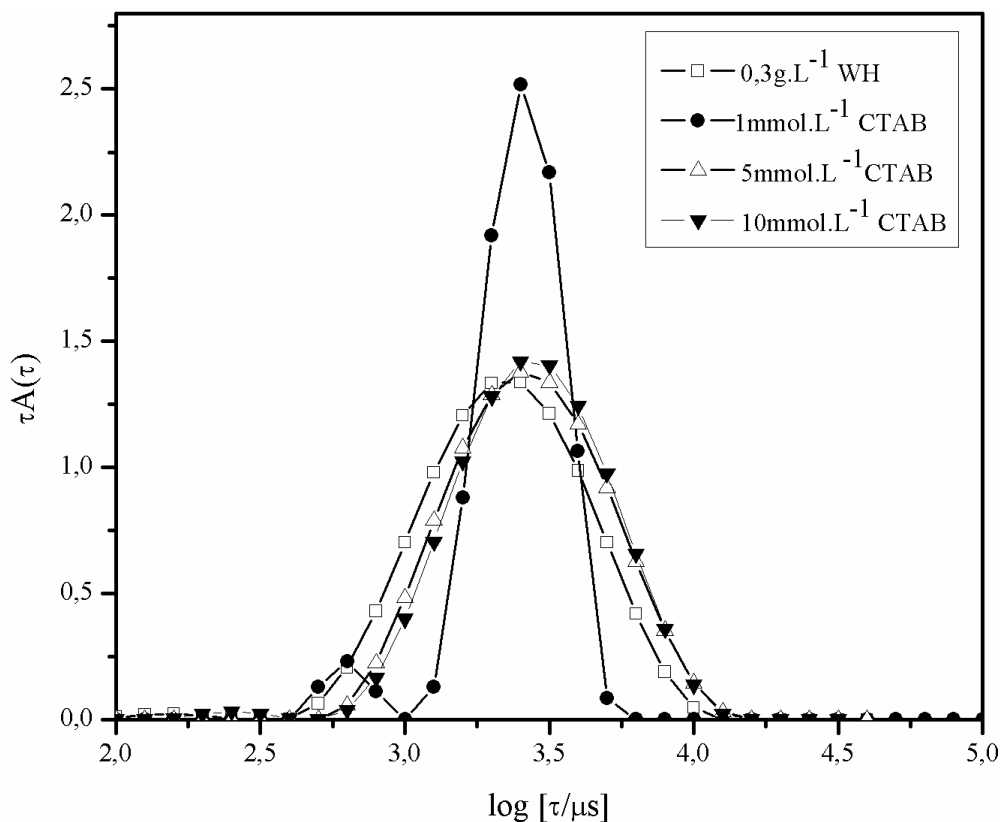


Figura 19. Distribuição dos tempos de relaxação para sistemas *whiskers*/CTAB, em concentração de 0,3g.L⁻¹ de *whiskers*, para ângulo de 90° (T = 298 K).

Contudo, os resultados diferem para o ângulo de 45°, o que é mostrado pela Figura 20. A adição de CTAB, em todas as concentrações, mostra que a intensidade dos picos diminui, o que pode indicar que houve uma melhor separação dos whiskers de celulose. A adição do surfactante CTAB trouxe mudanças significativas em todos os tempos de relaxação. A Tabela VII mostra o máximo do pico para os sistemas de *whiskers*/CTAB. A adição de surfactante na suspensão de *whiskers* gerou duas distribuições de tempos de relaxação. Os picos a altos tempos de relaxação podem ser atribuídos aos agregados de whiskers/micelas enquanto que os picos a baixos tempos de relaxação representam os *whiskers* isolados na suspensão. Assim, à medida que aumenta a concentração do CTAB se verifica um deslocamento para tempos de relaxação maiores, ou seja, uma maior formação de micelas e estas se unem formando novos agregados. Cabe ressaltar que, no estudo da condutância elétrica (Figura 26), foi determinado o valor de concentração de agregação crítica (CAC), igual a 1,2 mmol.L⁻¹ para o sistema CTAB/*whiskers*.

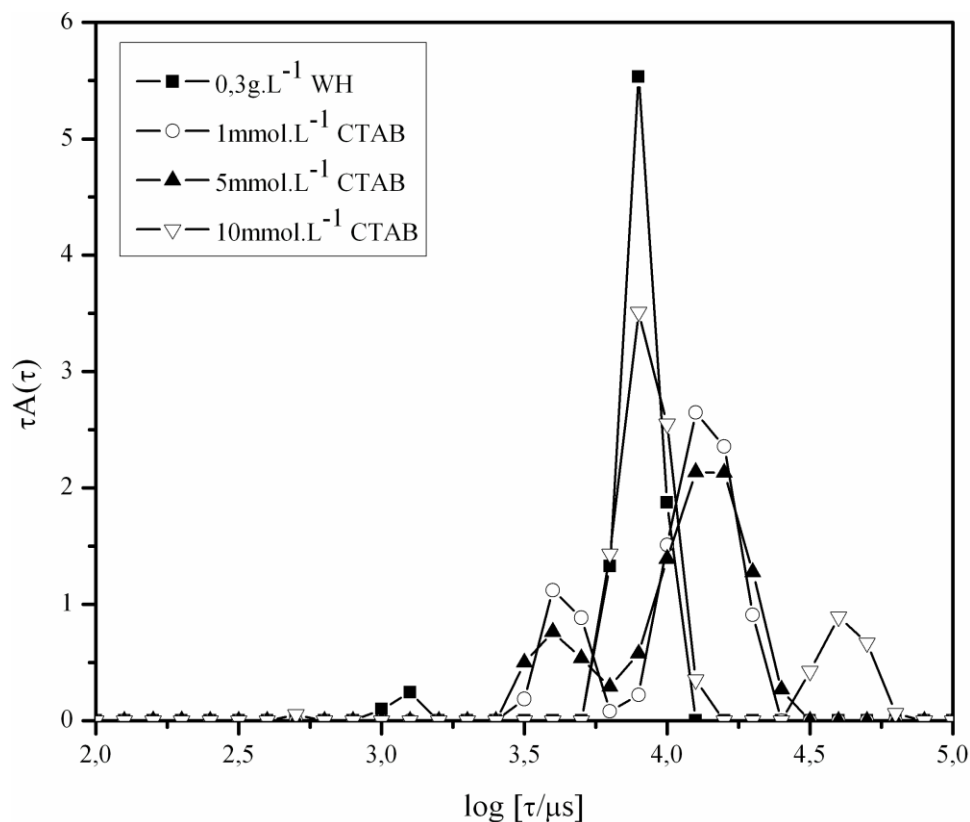


Figura 20. Distribuição dos tempos de relaxação para sistemas *whiskers*/CTAB, em concentração de $0,3g.L^{-1}$ de *whiskers*, para ângulo de 45° ($T = 298$ K).

Tabela VII. Máximos dos picos (μs) das distribuições de tempo de relaxação no sistema *whiskers*/CTAB referentes à Figura 20.

Concentração	Pico 1 (μs)	Pico 2 (μs)
Whiskers ($0,3g.L^{-1}$)	$10^{3,89}$	—
$1mmol.L^{-1}$ CTAB	$10^{3,58}$	$10^{4,10}$
$5mmol.L^{-1}$ CTAB	$10^{3,60}$	$10^{4,14}$
$10mmol.L^{-1}$ CTAB	$10^{3,90}$	$10^{4,59}$

5.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para caracterizar os whiskers de celulose individuais, assim como a superfície modificada dos mesmos. A

amostra de *whisker* que foi preparada com 150 minutos de hidrólise ácida foi escolhida para a caracterização por TEM por apresentar maior sinal de despolarização no espalhamento de luz em comparação às amostras de tempos de hidrólise mais curtos. A Figura 21 mostra as micrografias da amostra de 150 minutos de hidrólise onde se pode observar que a mesma apresenta-se sob forma de agulhas. Outros autores encontraram resultados semelhantes para *whiskers* de celulose de outras fontes [37, 131]. Nesta tese, foram determinados valores para as dimensões dos *whiskers* que variaram de 333 a 458 nm no comprimento e de 15 a 25 nm na largura. O valor médio para o comprimento foi de $L = (388 \pm 43)$ nm enquanto que a espessura média foi de $d = (19 \pm 2)$ nm. Portanto, a razão de aspecto mostra um valor médio próximo a 20 que é comparável à razão aspecto de whiskers de celulose de outras fontes vegetais, como por exemplo curauá ($13 < L/d < 17$), madeira de eucalipto ($L/d=24$) e linho ($L/d=15$) [132].

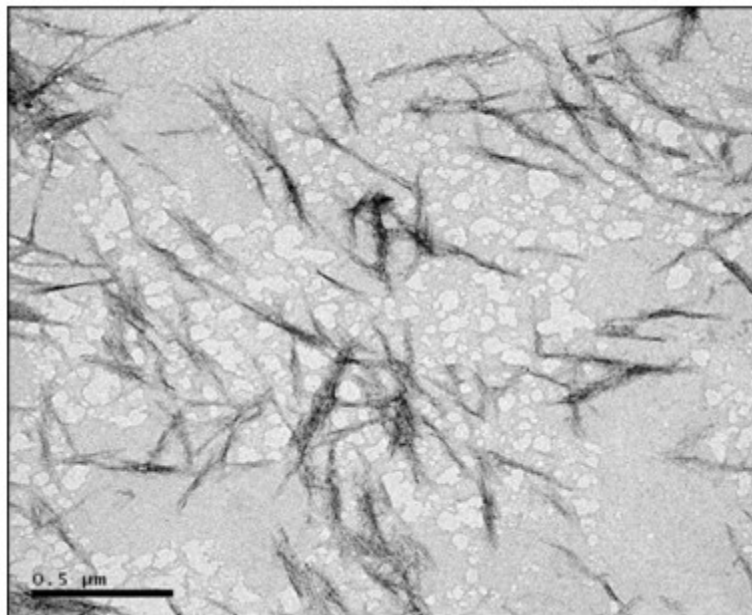


Figura 21. Imagens de TEM para os *whiskers* de celulose de palha de milho preparados com 150 minutos de hidrólise (barra= 0,5 μ m).

O aparecimento de agregados de cristalitos é observado nas imagens de TEM devido à elevada área superficial específica e a fortes ligações de hidrogênio que se estabelecem entre os *whiskers*, como também é relatado na literatura. Estes agregados são formados devido à elevada densidade de grupos hidroxilas presentes na superfície das moléculas em cadeia da celulose [133]. Como mostrado anteriormente, no estudo de DLS, estes agregados podem existir mesmo em suspensão (Figura 13). Quando o meio de dispersão é retirado, como no caso da preparação das amostras de TEM, feixes agregados de *whiskers* podem ser ainda mais numerosos do que as agulhas individualizadas relatadas anteriormente [131].

A adição do surfactante aniônico [SDS=5mmol.L⁻¹] na suspensão de *whiskers* ocasiona mudanças físicas significativas na morfologia. As Figuras 22C e 22D mostram que a adição de SDS às suspensões de *whiskers* levou a efeitos de ordenamento e de dobramento, após a evaporação da água. Os *whiskers* arranjaram-se longitudinalmente e apresentaram-se ordenados. Na literatura, imagens obtidas por Crio-TEM mostram que *whiskers* de celulose de algodão e tunicato em suspensão aquosa apresentam-se de forma ordenada [131]. Além disso, segundo Urakami et al. [134] partículas na forma de bastão rígido do vírus do mosaico do tabaco (TMV) em presença de sulfato de condroitina mostraram-se ordenadas em imagens de TEM, o que foi também previsto através de modelo teórico.

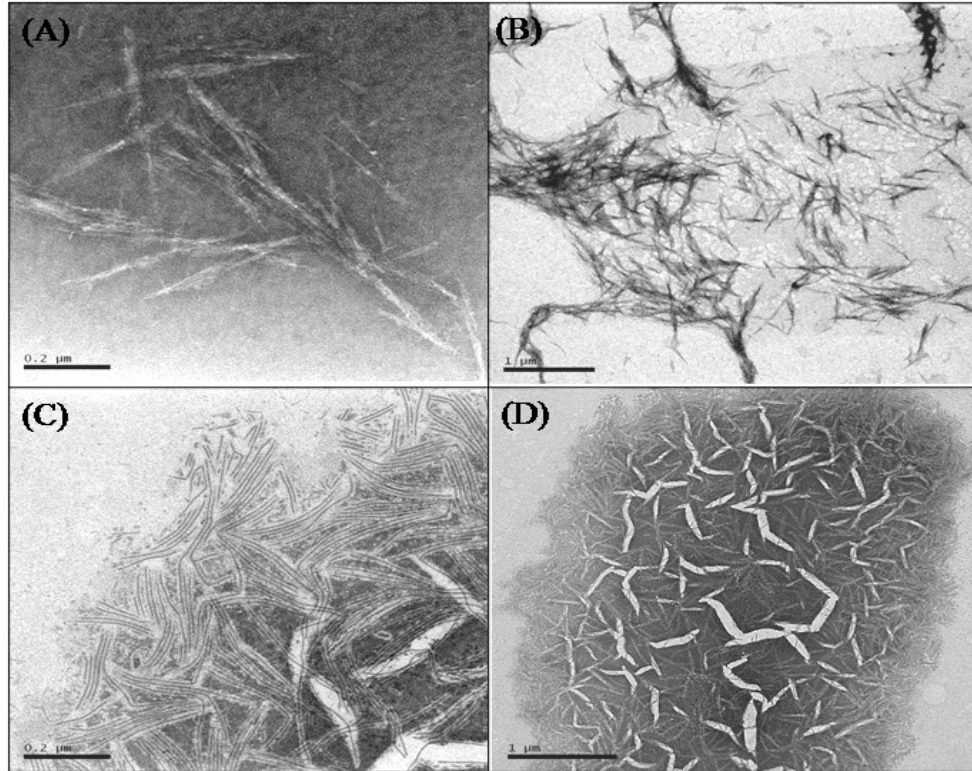


Figura 22. Imagens de TEM para *whiskers* de palha de milho com barra=0,2 μm (A) e com barra 1 μm (B); *whiskers*/SDS com barra= 0,2 μm (C) e com barra=1 μm (D). [SDS=5mmol.L⁻¹].

Nas Figuras 23A e 23B as imagens de TEM do sistema *whiskers*/surfactante catiônico [CTAB=0,5mmol.L⁻¹] evidenciam que o surfactante modifica a morfologia da superfície dos *whiskers* que consistem principalmente em whiskers individuais e alguns agregados. Como os *whiskers* possuem grupos sulfatos em sua superfície, interações eletrostáticas atrativas devem ocorrer com o CTAB, desfazendo o ordenamento pré-existente dos *whiskers* em solução aquosa.

Os *whiskers* apresentam grupos hidroxila na superfície que interagem fortemente com a cabeça hidrofílica do surfactante. Esta interação origina alterações nas propriedades físicas, confirmando que os complexos de *whiskers*/surfactante são formados, os quais aumentam a estabilidade do sistema coloidal.

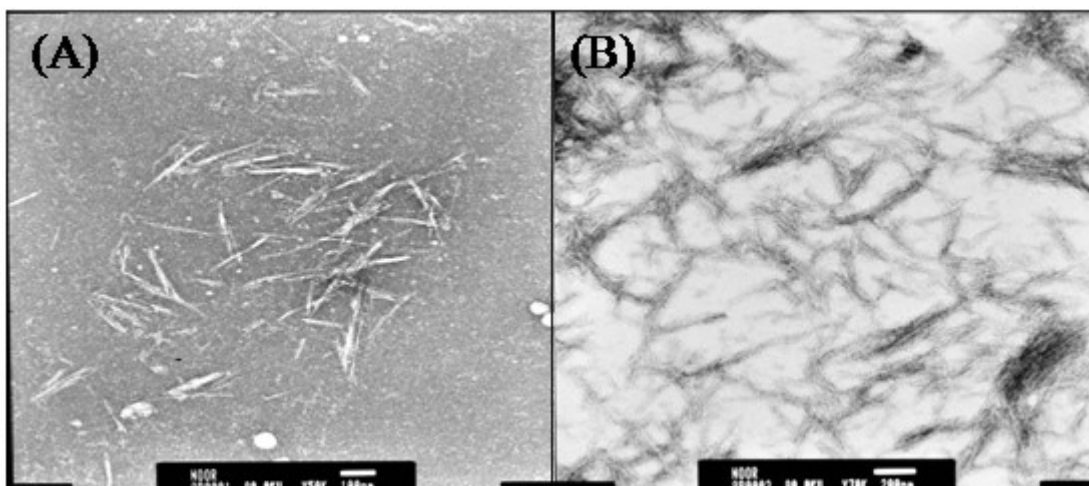


Figura 23. Imagens de TEM para *whiskers*/CTAB com barra=100nm (A) e *whiskers*/CTAB com barra= 200nm (B); [CTAB=0,5mmol.L⁻¹].

5.2.3. Microscopia óptica da luz polarizada

Esta técnica foi utilizada para a visualização da anisotropia dos nanocristais de celulose na ausência ou presença de surfactante. A Figura 24 mostra várias imagens obtidas neste trabalho. Estudos na literatura mostraram que em suspensões coloidais aquosas os *whiskers* de celulose formam fase nemática quiral a concentrações suficientemente altas, com propriedades ópticas interessantes e sugerindo que essa ordem quiral pode ser a causa das torções geométricas nos nanocristais ou da distribuição helicoidal da carga da superfície [56,135,136].

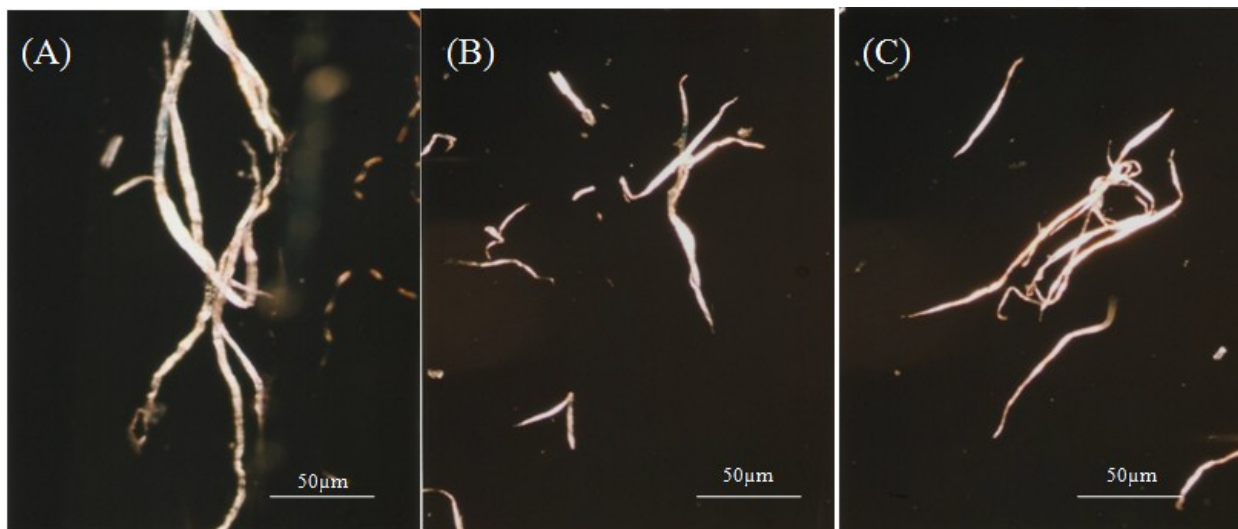


Figura 24. Imagens de microscopia de luz polarizada; da fibra da celulose da palha de milho (A), da fibra da celulose da palha de milho/SDS (B) e da fibra da celulose/CTAB (C). Todas as imagens foram feitas com a mesma magnificação.

A micrografia das fibras da celulose da palha de milho (Fig. 24A) mostra que elas estão emaranhadas e fortemente interligadas umas com as outras. Esta micrografia mostra fibras elementares agregadas lateralmente. Estes agregados formam-se devido à elevada área superficial específica e à alta densidade de grupos hidroxila na superfície das fibras de celulose de palha de milho, como foi anteriormente mencionado. A adição do surfactante aniônico SDS trouxe uma certa flexibilidade para a fibra, ou seja, ela não está torcida, como é mostrado pela Figura 24B. Algumas fibras na presença de surfactante catiônico aparecem isoladas (Fig.24C).

5.2.4 . Potencial Zeta

O potencial zeta é um parâmetro útil para avaliar a carga originada pelo contato da superfície dos nanocristais de celulose com a água. Portanto, ele foi utilizado neste trabalho para prever e controlar a estabilidade das suspensões dos *whiskers*. Quanto mais alto for o valor, em módulo, encontrado para o potencial zeta, maior será a possibilidade da suspensão coloidal ser estável porque as partículas carregadas repelem-se mutuamente, superando a tendência natural de agregação [137]. Os *whiskers* em suspensão aquosa sob centrifugação a alta velocidade permanecem como uma dispersão coloidal estável sem flocular nem sedimentar. Eles apresentam

uma carga fortemente negativa em suspensão aquosa conforme o valor de potencial zeta de cerca de -45 mV (Figura 25), o qual é aproximadamente igual ao valor obtido para os *whiskers* de sisal [137]. A carga da superfície dos *whiskers*, assim como o valor do potencial zeta foram afetados pela adição do surfactante aniônico SDS, como é mostrado pela Figura 25. Os resultados mostraram que a adição do surfactante tornou o valor do potencial zeta mais negativo. Na concentração mais alta de SDS empregada (igual a 25 mmol.L⁻¹) foi encontrado valor do potencial zeta de cerca de -80 mV. O SDS adsorve à superfície dos nanocristais de celulose fazendo com que os valores se tornem mais elevados para o potencial zeta (em módulo). Considerando que o SDS e a superfície dos nanocristais são ambos negativamente carregados, uma possibilidade seria a ocorrência de ligações de hidrogênio não clássicas entre os carbonos da cauda hidrofóbica do SDS e o oxigênio das hidroxilas não substituídas da cadeia de celulose [138].

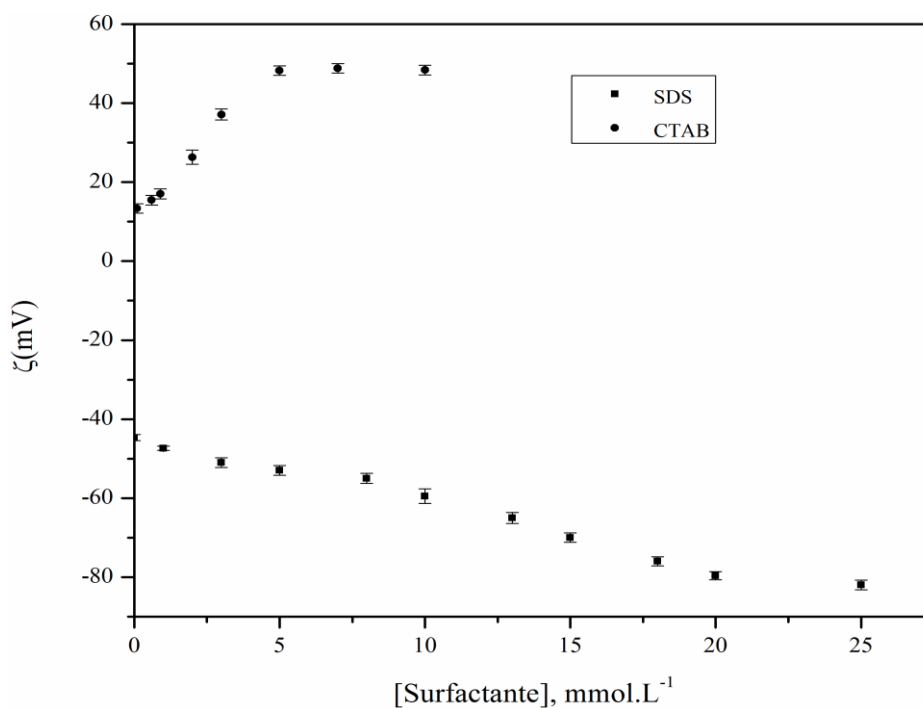


Figura 25. Potencial Zeta para os nanocomplexos *whiskers*/surfactantes em função da concentração de SDS e CTAB.

A adsorção do surfactante catiônico (CTAB) provocou um aumento nos valores do potencial zeta de uma forma dependente da concentração, como é relatado na literatura [14]. A Figura 25

mostra também que à medida que a concentração de surfactante catiônico aumenta, os valores do potencial zeta para o sistema *whiskers*/surfactante tornam-se mais positivos, mostrando a estabilidade do sistema *whiskers*/CTAB.

5.2.5 . Condutância elétrica

Em meios que contêm eletrólitos, o potencial zeta é obtido através da mobilidade eletroforética das partículas em um campo elétrico. A mobilidade eletroforética de íons origina um importante parâmetro chamado condutância elétrica. Geralmente, a condutância elétrica muda com a concentração total de surfactante segundo um comportamento linear. No caso do sistema *whiskers*/surfactante, a condutância aumenta com o aumento da concentração do surfactante a uma concentração fixa de *whiskers*, como mostrado na Figura 26.

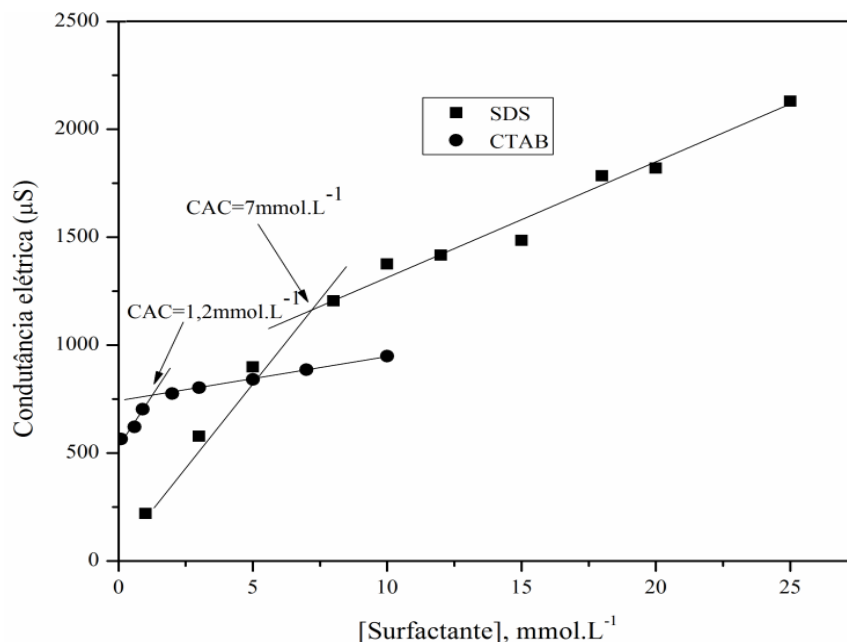


Figura 26. Condutância elétrica para os nanocomplexos *whiskers*/surfactantes em função da concentração de SDS (■) e CTAB (●). Os pontos da CAC são indicados pelas setas.

Este gráfico da condutância elétrica vs. concentração de cada surfactante, para uma concentração fixa de *whiskers*, apresentou duas regiões lineares. A interceptação dessas duas retas fornece a concentração de agregação crítica (CAC) do sistema *whiskers*/SDS ou CTAB. Tanto para o SDS

como para o CTAB a CAC e a CMC são bastante próximas. Os valores encontrados na literatura [139, 140] para CMC são: $[SDS] = 8,4\text{mmol.L}^{-1}$ e $[CTAB] = 0,95\text{mmol.L}^{-1}$, em água a 25°C .

Com o aumento da concentração de íons do grupo polar do surfactante, resulta um aumento na condutância elétrica. A condutância aumenta linearmente com a concentração de surfactante tanto na região pós-micelar como na pré-micelar, sendo a inclinação da região pré-micelar mais alta do que na região pós-micelar. O aumento na condutância na região pré-micelar é devido à disponibilidade de íons livres de surfactante. Com uma maior concentração de surfactante na região pós-micelar, o movimento de íons de surfactantes livres diminui devido à interação com os *whiskers* da celulose da palha de milho. À medida que o surfactante é adsorvido sobre a superfície dos *whiskers* de celulose, há uma redução na contribuição da condutância iônica dos unímeros de surfactante e a formação das micelas do surfactante torna-se mais fácil, uma vez que os íons livres contribuem mais para a condutância em solução quando comparados com os íons nas micelas.

5.2.5.1 . Grandezas termodinâmicas de agregação

(i) Grau de ionização ou grau de dissociação do contra-ion (α)

O grau de ionização ou dissociação do contra-ion (α) pode ser calculado a partir da relação entre as inclinações das regiões pré e pós micelar, usando a seguinte equação [141].

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \quad (5)$$

Onde S_1 e S_2 representam as inclinações das retas nas regiões pré e pós micelar, respectivamente. Nesta tese, os valores do grau de ionização (α) para SDS puro e CTAB são 0,41 e 0,22 respectivamente. Quando é adicionado SDS ou CTAB às suspensões de *whiskers* o grau de ionização (α) diminui para 0,37 e 0,13 respectivamente. Esta diminuição no α é devida, provavelmente, ao aumento na densidade de carga na superfície micelar causada por um decréscimo no número de agregação da micela. Um aumento na estabilização da carga micelar diminui a repulsão eletrostática entre as cabeças das moléculas de surfactante. Com uma maior carga micelar, a formação de micelas ligadas aos *whiskers* será favorecida, a repulsão

eletrostática diminui, uma vez que aumenta a área de contato entre a cauda hidrocarbônica do surfactante e a água.

(ii) A energia livre de micelização (ΔG_m)

A energia livre de micelização do surfactante SDS puro bem como para o sistema *whiskers*/surfactante pode ser calculada usando a equação [141].

$$\Delta G_{mic}^0 = (2-\alpha) RT \ln X_{cmc} \quad (6)$$

Onde ΔG_{mic}^0 é a energia livre de micelização, (α) é o grau de ionização, R é a constante universal dos gases cujo valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, T é a temperatura absoluta e X_{cmc} é a fração molar de surfactante na CMC. Na Tabela VIII são apresentados os valores de α e ΔG_{mic}^0 . Os valores da energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0) calculadas para o SDS puro e CTAB puro resultaram iguais a $-34,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-47,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. Os valores negativos da energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0) demonstram que a micelização é um processo espontâneo. A adição de SDS e CTAB à suspensão de *whiskers* faz com que o valor da energia livre de micelização passe para $-36,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-49,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente, mostrando que a formação de agregados de SDS ou CTAB na suspensão dos *whiskers* é mais espontânea do que na ausência de *whiskers*.

Tabela VIII . Grau de ionização e energia livre de micelização de SDS ou CTAB em água, sem e com *whiskers* (T =298 K).

Amostra	α	(ΔG_{mic}^0) kJ mol^{-1}
SDS	0,41	-34,6
WH/SDS	0,37	-36,2
CTAB	0,22	-47,3
WH/CTAB	0,13	-49,6

5.2.5.2. Mecanismo e ligação do surfactante com os *whiskers*

Como já mencionado, nos estudos dos sistemas *whiskers*/surfactante duas concentrações críticas são frequentemente usadas para descrever essas interações, como a concentração crítica de agregação (CAC) e a concentração de saturação (C_2) [22].

Com base nos dados observados, é possível propor um diagrama esquemático para exemplificar a ligação entre o CTAB com a superfície dos *whiskers*, conforme é mostrado pela Figura 27.

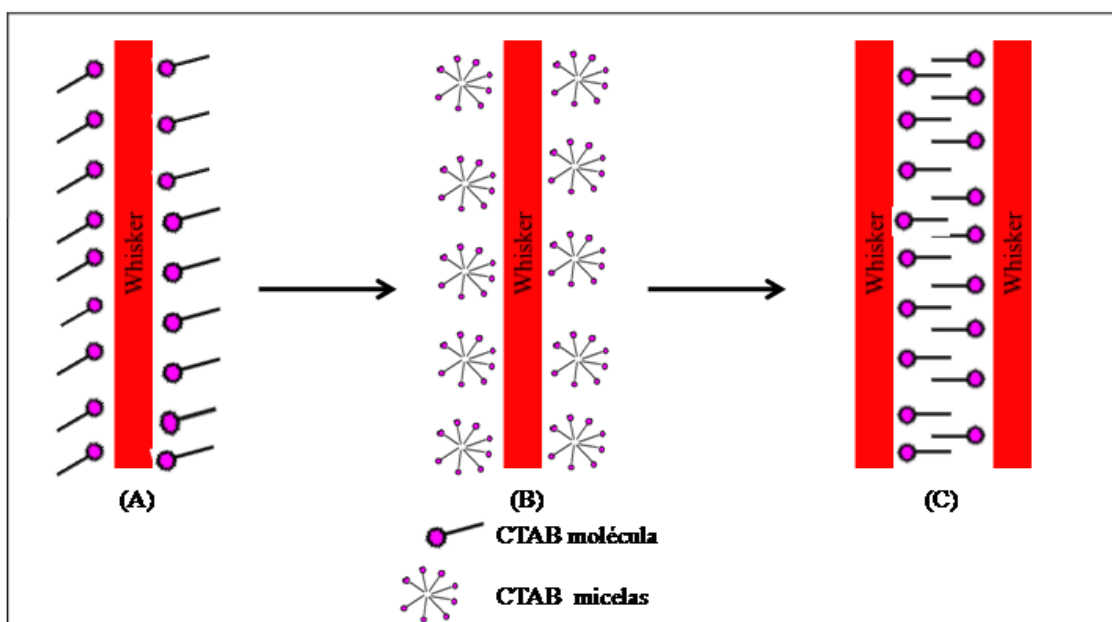


Figura 27. Modelos esquemáticos da ligação entre as moléculas do surfactante com a superfície dos *whiskers*.

Quando a concentração do surfactante CTAB é inferior a CAC, algumas poucas moléculas de surfactante, através do cátion hexadecil trimetil amônio, podem ser adsorvidas na superfície dos *whiskers* de celulose, como é mostrado pela Figura 27A. Assim, uma interação de natureza eletrostática pode ser estabelecida entre a molécula do surfactante e a superfície dos *whiskers*. Essa interação aumenta a superfície de carga do sistema *whiskers*/surfactante e resulta na formação dos complexos CTAB-*whiskers* levando à estabilidade do sistema. Este tipo de interação é importante para controlar propriedades da superfície. Quando a concentração de CTAB se situa acima da CAC, micelas estão ligadas aos *whiskers* produzindo uma estrutura

como a mostrada na Figura 27B. É possível também que ocorram *whiskers* interligados uns aos outros através de unímeros do surfactante devido a interações hidrofóbicas como mostrado na Figura 27C.

5.3. Caracterização dos nanocompósitos

5.3.1. Medição do ângulo de contato, aspecto visual e hidrofilicidade dos filmes

Observa-se pela Figura 28 que o filme de HPC puro é transparente. Após a adição de *whiskers* ou sistemas *whiskers*/surfactante essa transparência diminuiu ligeiramente. Este efeito de transparência, mesmo após a adição de *whiskers*/surfactante na matriz de HPC, pode ser vantajosa, dependendo da aplicação dos filmes como, por exemplo, para embalagens.

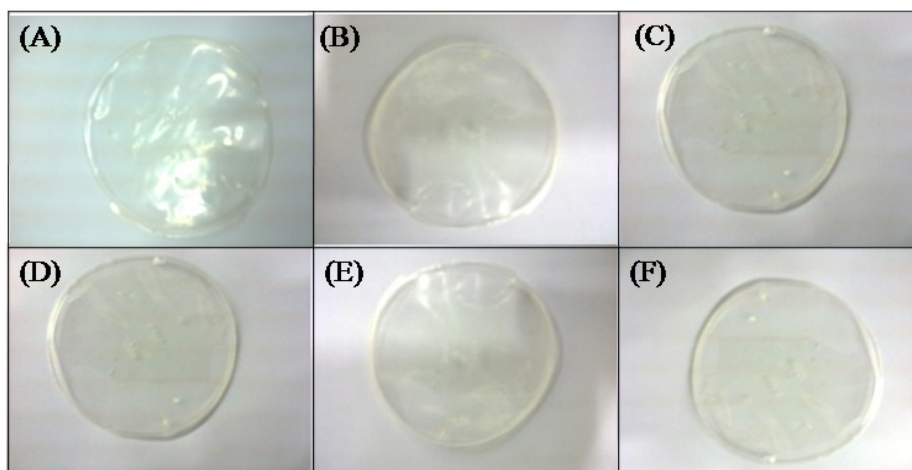


Figura 28. Aspecto visual dos filmes: HPC puro (A) ; HPC+WH (B); HPC+WH+1 mmol.L⁻¹ SDS (C); HPC+WH+5 mmol.L⁻¹ SDS (D); HPC+WH+1 mmol.L⁻¹ CTAB (E); HPC+WH+5 mmol.L⁻¹ CTAB (F).

A hidrofilicidade da superfície dos filmes (HPC e bionanocompósitos) foi avaliada através de medidas do ângulo de contato (Θ) que podem também ser visualizadas na Figura 29. Sabe-se que um aumento da compatibilidade/hidrofilicidade dos filmes pode estar associado a uma diminuição do ângulo de contato ($\Theta < 90^\circ$) entre a superfície dos filmes e a gota do líquido. Na Figura 29 pode-se observar que $\Theta_f < \Theta_e < \Theta_d < \Theta_c < \Theta_b < \Theta_a$ sendo que seus valores estão apresentados na Tabela VIII.

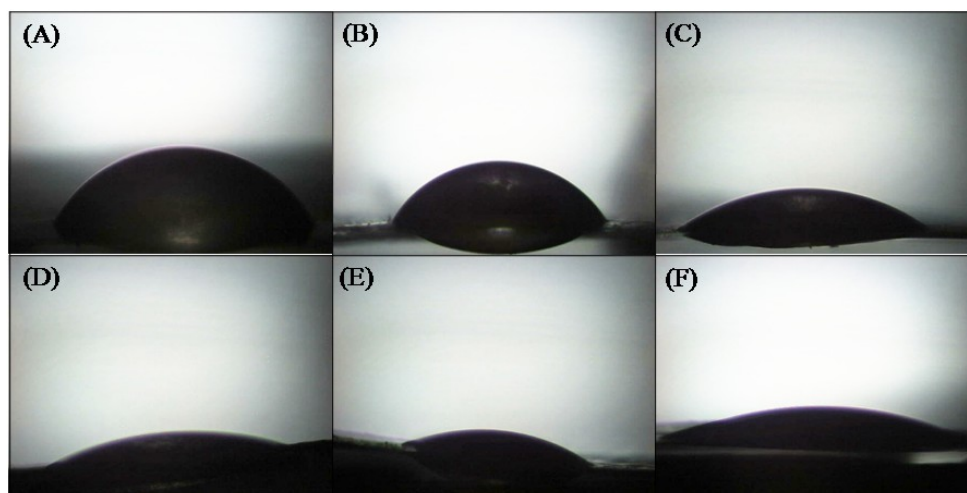


Figura 29. Imagens do ângulo de contato das amostras HPC puro(A), HPC+WH(B), HPC+WH+1 mmol.L⁻¹SDS (C), HPC+WH+5 mmol.L⁻¹SDS (D), HPC+WH+1 mmol.L⁻¹CTAB (E), HPC+WH+5 mmol.L⁻¹CTAB (F) (ângulo de contato determinado em água).

Analisando a Tabela IX observa-se que a adição de *whiskers* na matriz de HPC diminui o ângulo de contato indicando um aumento da hidrofiliicidade da superfície. Esse fato pode ser explicado devido às ligações de hidrogênio entre os *whiskers* da celulose da palha de milho, os sítios hidrofílicos do polímero HPC e a água. Enquanto isso, um aumento da quantidade de surfactante nos filmes, independentemente do tipo de surfactante utilizado (SDS e CTAB) mostra uma diminuição no ângulo de contato, de modo que a superfície torna-se mais hidrofílica. Este comportamento demonstra que os surfactantes são substâncias que melhoram a molhabilidade dos filmes.

Tabla IX. Valores medidos dos ângulos de contato para os filmes de HPC.

Filmes de HPC	Ângulo de contato e desvio padrão
HPC pura	64,7±0,7
HPC+WH	59,8±0,5
HPC+WH+5mmol.L ⁻¹ SDS	36,9±0,7
HPC+WH+10mmol.L ⁻¹ SDS	27,8±0,5
HPC+WH+1mmol.L ⁻¹ CTAB	28,5±0,5
HPC+WH+5mmol.L ⁻¹ CTAB	23,5±0,3

5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A Figura 30 mostra as micrografias (SEM) da superfície do filme de HPC puro (A) e dos filmes de bionanocompósitos contendo 5% *whiskers* (HPC+WH) (Fig. 30B), HPC+WH+5 mmol.L⁻¹ de SDS, (Fig. 30C) e HPC+WH+10 mmol.L⁻¹ de SDS, (Fig. 30D). O HPC puro mostrou vazios em uma escala micrométrica. A adição de *whiskers* (Fig. 30B) e *whiskers*/surfactantes (Fig. 30C) provocaram alterações na superfície. A superfície do bionanocompósito preparado com 5 mmol.L⁻¹ de surfactante SDS (Fig. 30C), apresenta regiões mais homogêneas do que os filmes sem SDS. Nestas micrografias os *whiskers* de celulose de palha de milho não são visíveis dentro da matriz de HPC, pois eles são muito pequenos para esta escala de magnificação, o que foi demonstrado na caracterização dos nanocristais via TEM.

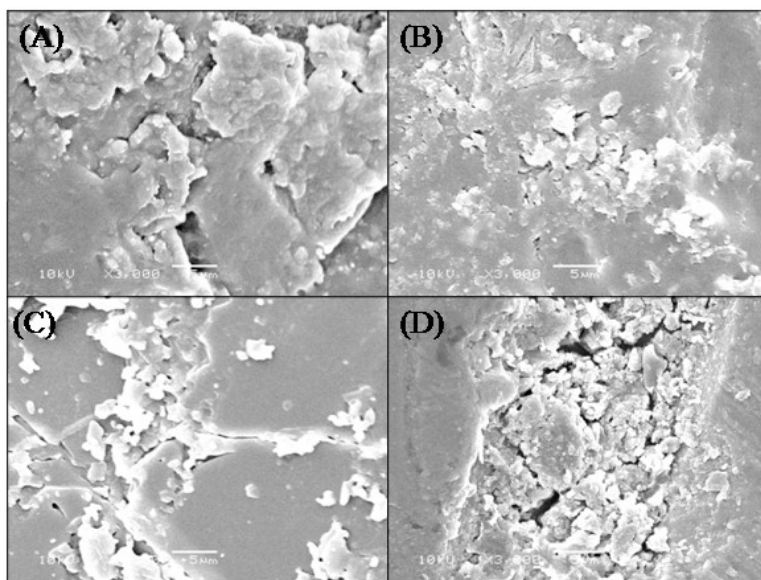


Figure 30. Imagens de SEM da superfície do filme de HPC puro (A), HPC+WH (B), HPC+WH+5mmol.L⁻¹ SDS (C) e HPC+WH+10mmol.L⁻¹SDS (D).

Os filmes de HPC com uma concentração de 5 mmol.L⁻¹ SDS mostrados na Figura 30(C), também apresentaram alguns vazios na dimensão de micron. Estes vazios tornaram-se mais proeminentes quando foi usada uma concentração de 10 mmol.L⁻¹ de SDS e observa-se também que o aspecto da superfície não é mais tão homogêneo (Fig. 30D).

A Figura 31 mostra imagens de SEM da superfície do filme de HPC puro (Fig. 31A) e filmes de bionanocompósitos contendo 5 % de *whiskers* HPC+WH, (Fig. 31B), HPC+WH+5 mmol.L⁻¹ de CTAB (Fig. 31C) e HPC+WH 10 mmol.L⁻¹ de CTAB (Fig. 31D). Estas Figuras 31A e 31B permitem uma interpretação semelhante a das Figuras 30A e 30B, pois diferem apenas na magnificação. A superfície dos filmes de HPC com concentração de 5 mmol.L⁻¹ de CTAB apresentou uma superfície homogênea (Fig. 31C). Quando foi usada uma maior concentração de CTAB (10 mmol.L⁻¹), foram criados espaços vazios no filme e a superfície tornou-se não homogênea de forma mais evidente (Fig. 31D).

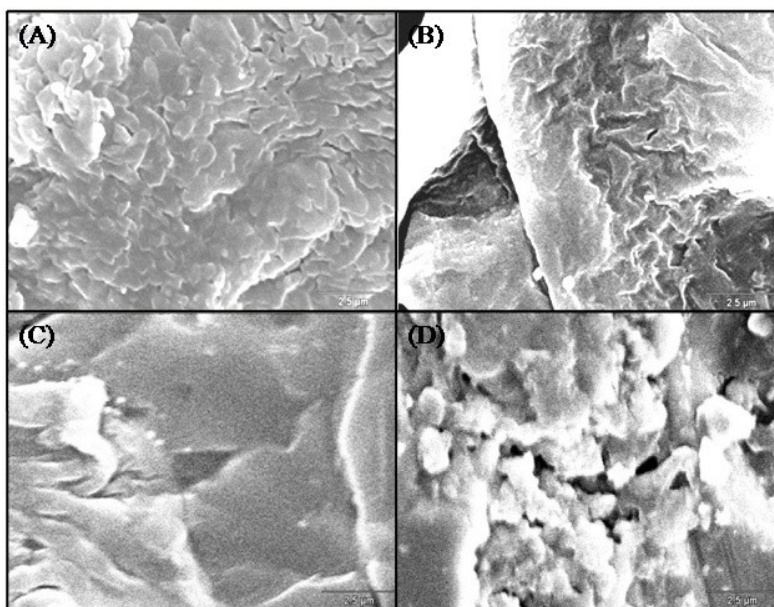


Figure 31. Imagens de SEM da superfície do filme de HPC puro (A), HPC+WH (B), HPC+WH+5mmol.L⁻¹ CTAB(C) e HPC+WH+10mmol.L⁻¹CTAB (D).

No entanto, resultados conclusivos sobre a homogeneidade da superfície dos nanocompósitos, tanto no caso da adição do SDS como do CTAB, somente poderiam ser obtidos através da técnica de TEM, uma vez que artefatos na metalização das amostras para a SEM podem ser gerados ao ser aplicado vácuo.

5.3.3. Análise termogravimétrica (TGA)

O estudo de TGA foi realizado para filmes com concentrações de surfactante inferiores a 10mmol.L⁻¹, uma vez que as imagens de SEM, independentemente do tipo de surfactante,

mostraram que amostras com concentrações maiores não apresentaram boa dispersão. As curvas TGA e DTG obtidas para os filmes preparados com o surfactante SDS são mostradas nas Figuras 32 e 33, respectivamente.

A Figura 32 apresenta as curvas de TGA quando SDS foi utilizado como surfactante nos filmes de HPC. Pode-se observar uma perda de massa na região de temperaturas entre 30 e 150 °C, o que pode ser atribuído à perda de água. Nesta etapa a perda de massa foi de aproximadamente 4,3 % a qual foi observada em todas as amostras. A decomposição dos filmes de HPC encontra-se em temperaturas entre 250-450°C. Foi encontrada uma perda de massa de 86,1% e se observa o aparecimento de um pico máximo na temperatura de 390°C, encontrado na curva de DTG (como pode ser visto na Figura 33).

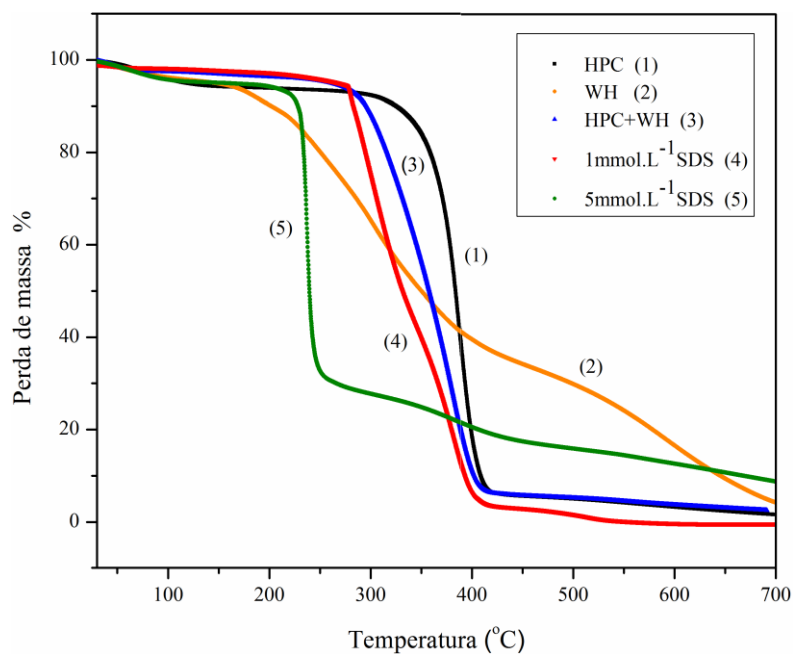


Figura 32. Curvas de TGA dos filmes HPC pura, HPC+WH, HPC+WH+SDS (SDS=1 e 5 mmol.L⁻¹).

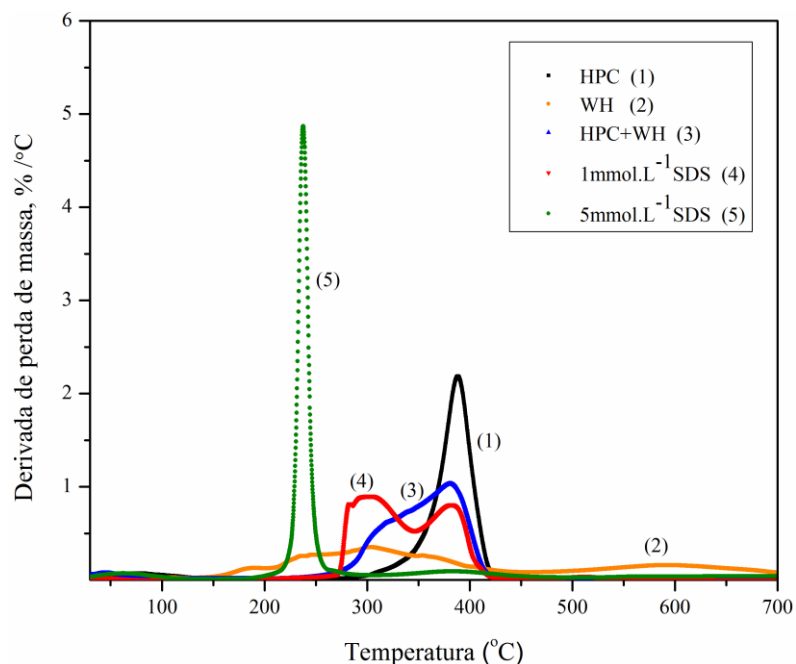


Figura 33. Curvas de DTG dos filmes HPC pura, HPC+WH, HPC+WH+SDS (SDS=1 e 5mmol.L⁻¹).

O processo de decomposição dos *whiskers* é composto por duas etapas, como é mostrado pela curva de DTG (Fig. 33). A primeira etapa de decomposição dos *whiskers* ocorre em temperaturas entre 150-450°C, a qual pode estar relacionada com a degradação das regiões altamente sulfatadas em que a perda de massa foi de 58%. O segundo processo de decomposição foi observado em temperaturas entre 450-700°C, que corresponde à fusão e decomposição da região cristalina e que apresentou uma perda de massa de 32%. O padrão de degradação dos *whiskers* em duas etapas foi relatado anteriormente [142]. Além disso, a partir das curvas de DTG (Fig. 33) observaram-se diferenças importantes nos filmes preparados com e sem surfactante SDS. Este último apresentou vários processos de decomposição.

Os filmes de HPC, HPC+WH e HPC+WH+1 mmol.L⁻¹ de SDS mostram que as decomposições ocorreram em temperaturas mais altas (250 a 480°C), com perda de massa de 91,2 % e massa residual de 4,5 %.

Quando foi utilizada uma concentração de 5 mmol.L⁻¹ de SDS foi observada a presença de dois processos de decomposição. Inicialmente o pico no intervalo de temperatura mais baixa poderia estar relacionado com a decomposição térmica do SDS puro, já que este apresenta

decomposição térmica na mesma faixa de temperatura (160 e 380 °C) [28]. No entanto a perda de massa para este nanocompósito é extremamente alta indicando que o próprio polímero HPC está sofrendo decomposição.

Pela análise das curvas de TGA e DTG mostradas na Figura 34 e Figura 35 observa-se o efeito do surfactante CTAB nos filmes à base de HPC. As curvas apresentaram uma etapa de perda de massa em temperaturas entre 30 e 100°C indicando a perda da água adsorvida. A principal etapa de decomposição dos filmes de HPC nas curvas de TGA começou por volta de 200°C e terminou em 450°C. Estas curvas mostraram claramente, na Figura 35, o processo de degradação nas curvas de DTG. Nos filmes de HPC/CTAB (0,5 e 5 mmol.L⁻¹) a degradação térmica do CTAB puro foi observada a partir de temperaturas entre 180 a 340°C, como referido na literatura [143]. Os picos observados nos filmes de HPC/CTAB podem ser atribuídos à presença de CTAB e a sua decomposição.

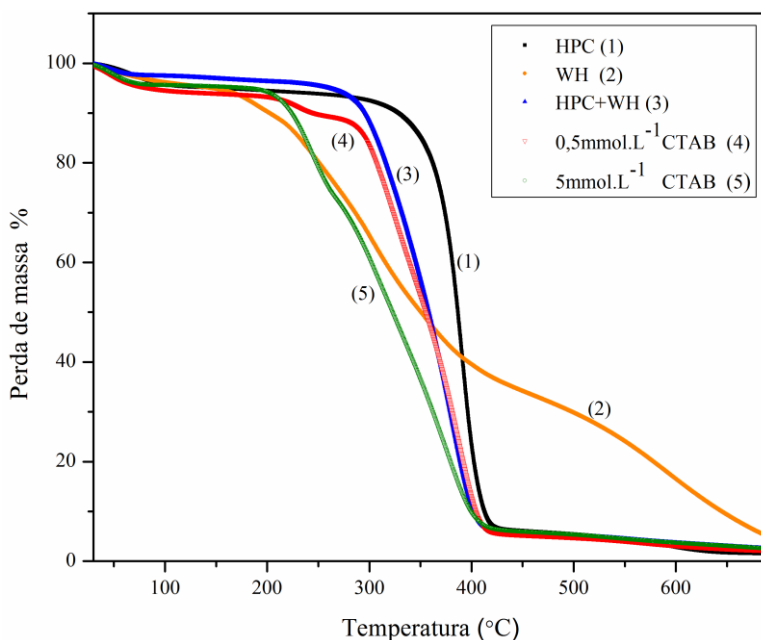


Figura 34. Curvas de TGA de HPC pura, WH puro, HPC+WH, HPC+WH+CTAB (CTAB=0,5 e 5mmol.L⁻¹).

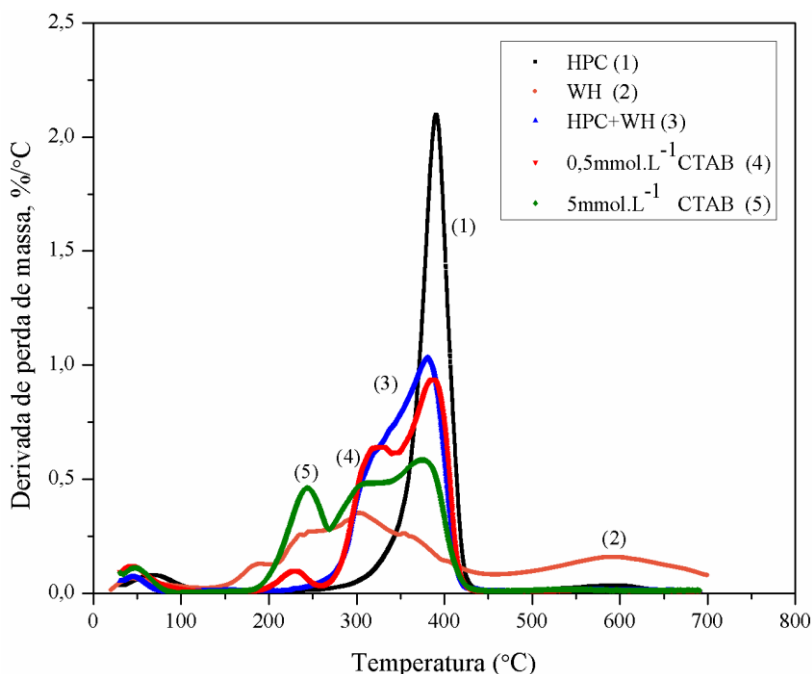


Figura 35. Curvas de DTG de HPC pura, WH puro, HPC+WH, HPC+WH+CTAB (CTAB = 0,5 e 5mmol.L⁻¹).

Pela análise das curvas de DTG (Fig.33 e Fig.35) foi possível determinar o valor correspondente à temperatura T_{max} , onde a taxa de perda de massa é máxima, para cada pico ou etapa de decomposição. A Tabela X apresenta os valores T_{max} , referentes aos filmes de HPC com diferentes surfactantes que foram determinados na faixa de temperatura de decomposição entre 250 e 450 °C. O valor da T_{max} no processo de decomposição do HPC diminuiu de 391 para 375°C com o aumento das concentrações dos surfactantes CTAB ou SDS. Este fato pode ser explicado devido ao efeito lubrificante que uma maior quantidade de surfactante solubilizado na matriz do polímero conduz a menores propriedades mecânicas e estabilidade térmica [144]. Então, conclui-se que a estabilidade térmica dos filmes dos bionanocompósitos de HPC diminuiu com o aumento da concentração do surfactante devido a um efeito lubrificante, independentemente da natureza iônica do mesmo.

Tabela X. Valores de T_{max} , da etapa principal de decomposição, obtidos das curvas de DTG.

Filmes	SDS T_{max} (°C)	CTAB T_{max} (°C)
HPC pura	391 ±1	391 ±1
HPC+WH*	385 ±2	385 ±2
HPC+WH+0,5 mmol.L ^{-1**}	---	386 ±1
HPC+WH+1 mmol.L ^{-1**}	378 ±2	---
HPC+WH+5 mmol.L ^{-1**}	376 ±1	375±2

* WH (whisker); ** presença do surfactante

5.3.4. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises de DMA foram utilizadas para verificar como os *whiskers* da celulose da palha de milho assim como os surfactantes podem afetar propriedades dinâmico-mecânicas dos filmes de HPC. Propriedades como o módulo de armazenamento E' (que indica o comportamento elástico da matriz do polímero HPC) e o módulo de perda E'' (que indica o comportamento viscoso da matriz do polímero HPC) foram avaliadas.

Primeiramente foi investigado experimentalmente o efeito da concentração dos *whiskers* (5 e 10 %) na matriz de HPC em um intervalo de temperatura abaixo de 80 °C como mostrado pelas Figuras 36 e 37. Na Figura 36 pode ser observado que a adição dos *whiskers* aumentou significativamente o módulo de armazenamento (E') na matriz de HPC. Na Figura 37 é apresentado o comportamento de E'' . Na curva de HPC puro existem duas relaxações características: α_{HPC} (de -20 a 20°C), em que o filme apresenta um pico no módulo de perda atribuído à região de transição vítrea do HPC, assim como γ_{HPC} (de 30 a 80°C) que é uma relaxação secundária que corresponde a uma fase líquida cristalina induzida pelo solvente durante o processo de *casting* dos filmes [74,75]. As relaxações α_{HPC} e γ_{HPC} do polímero HPC são encontradas em ambos os filmes de HPC+WH, mas com 10% de *whiskers* a relaxação γ_{HPC} não foi tão claramente observada como foi o caso da α_{HPC} . A rigidez encontrada na rede celulósica foi possivelmente devida às interações entre as cadeias na forma de ligações de hidrogênio, que ocorreram entre *whiskers* (grupos sulfato) e a matriz de HPC (grupos hidroxila).

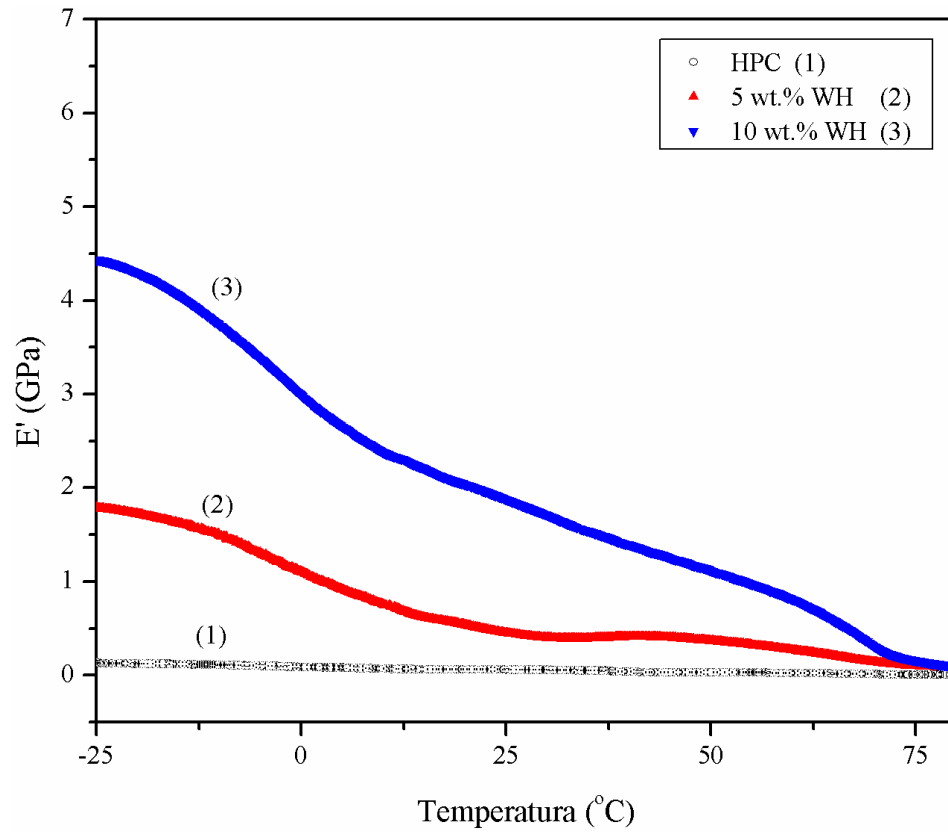


Figura 36. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, para filmes de HPC puro e HPC + WH (5 e 10 em % de massa).

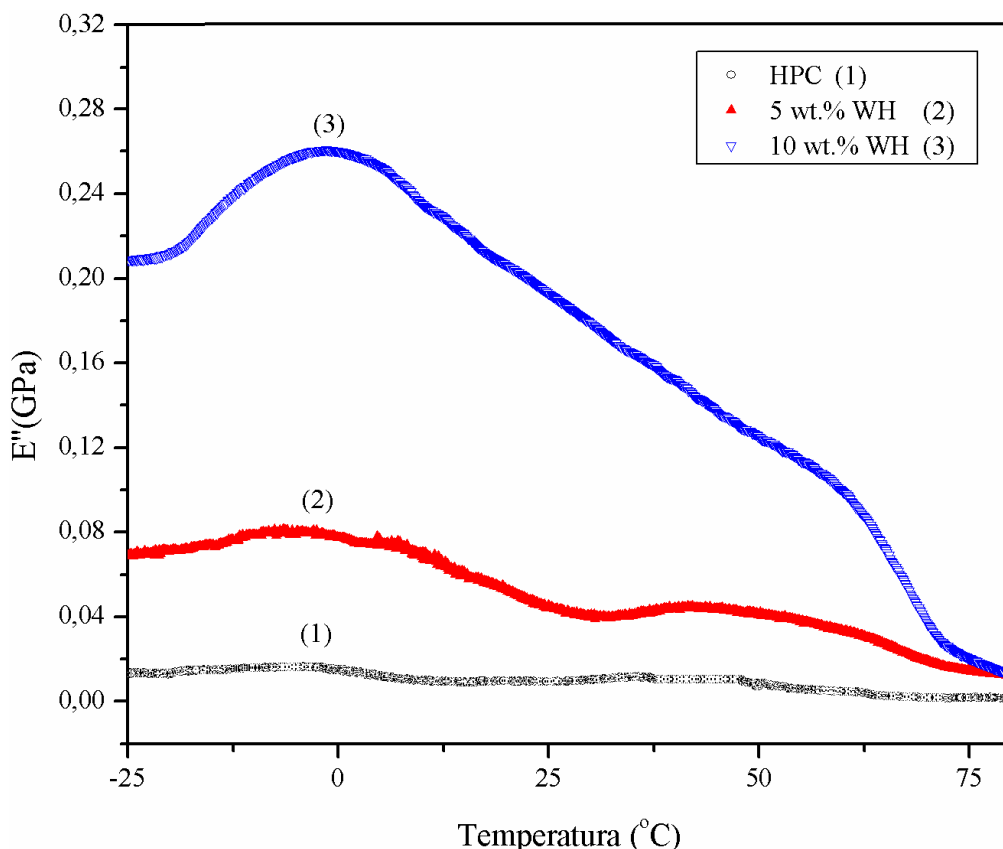


Figura 37. Módulo de perda (E'') em função da temperatura, para filmes de HPC puro e HPC +WH (5 e 10 em % de massa).

A Figura 38 e a Figura 39 mostram curvas dos filmes preparados com a concentração de 5 mmol L^{-1} de SDS tanto para o módulo de armazenamento (E') como para o módulo de perda (E'') respectivamente. O comportamento dos filmes preparados com HPC+WH em termos do módulo de perda (E'') foi comparado com filmes na presença de SDS em duas concentrações distintas (1 mmol L^{-1} e 5 mmol. L^{-1}). Observa-se que, na concentração mais baixa, o SDS age como um lubrificante para o filme de HPC+WH, entretanto, na concentração mais elevada provoca um reforço devido à formação de complexos *whiskers*/SDS/HPC. Sabe-se que a concentração micelar crítica (CMC) de SDS (em solução aquosa a 25°C) apresenta um valor em torno de 8,4 mmol. L^{-1} [139]. Conclui-se então, que a uma concentração de SDS de 1 mmol. L^{-1} as micelas no sistema *whiskers*/SDS/HPC provavelmente ainda não foram formadas.

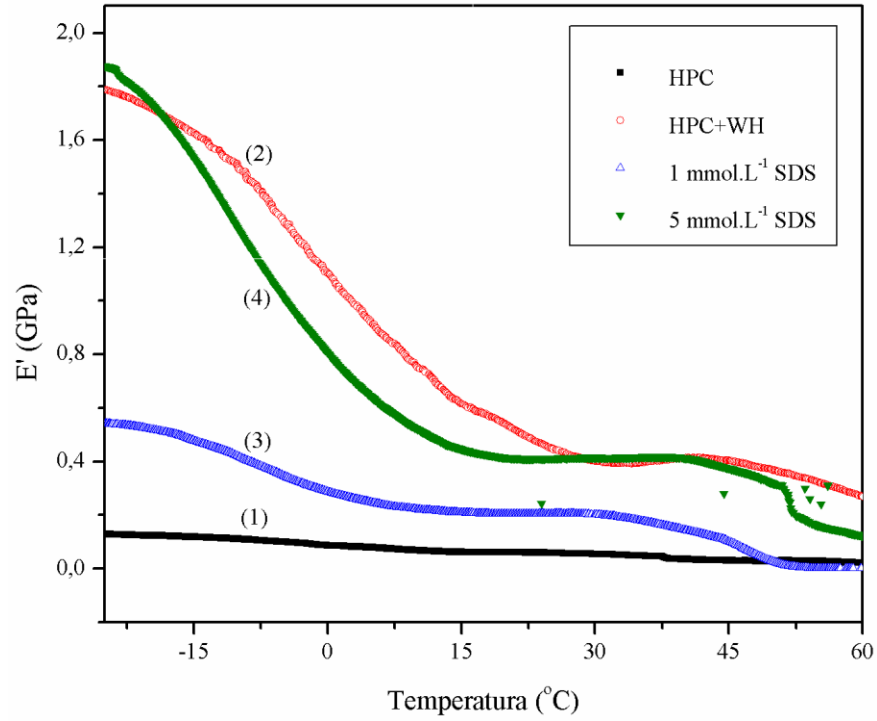


Figura 38. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para HPC puro, HPC +WH e HPC+WH+SDS (SDS=1 e 5 mmol.L⁻¹).

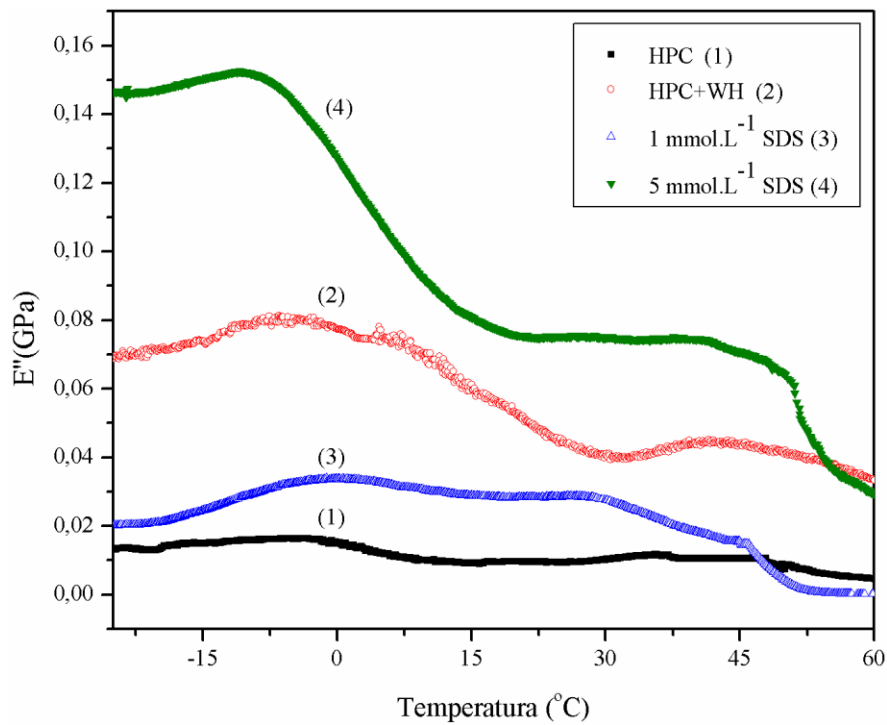


Figura 39. Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes de HPC puro, HPC +WH e HPC+WH+SDS (SDS=1 e 5 mmol.L⁻¹).

A Figura 40 e a Figura 41 mostram a influência do surfactante catiônico CTAB sobre o comportamento dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') nos filmes de HPC respectivamente. Verifica-se que a adição simultânea dos *whiskers* e do surfactante CTAB afeta significativamente o módulo de armazenamento do filme de HPC. No entanto, a capacidade de reforço dos *whiskers* é mais evidente na concentração mais elevada de CTAB (5 mmol.L^{-1}), pois ocorre um aumento do módulo de armazenamento dos filmes de HPC. De acordo com a literatura, o CTAB tem CMC em torno $0,95 \text{ mmol L}^{-1}$, em solução aquosa a 25°C [140]. Nesta tese, para o sistema *whiskers*/CTAB em água, o estudo via condutância elétrica forneceu como resultado da CAC o valor de $1,2 \text{ mmol.L}^{-1}$. Portanto, na concentração mais baixa de CTAB ($0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$) as micelas no sistema *whiskers*/CTAB/HPC provavelmente ainda não existem. O comportamento do módulo de perda dos filmes de HPC+WH é comparado quando o surfactante catiônico é adicionado em duas concentrações distintas ($0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ e 5 mmol.L^{-1}). Observa-se, desta forma, o mesmo efeito de quando foi utilizado o surfactante SDS (efeitos de reforço e lubrificação).

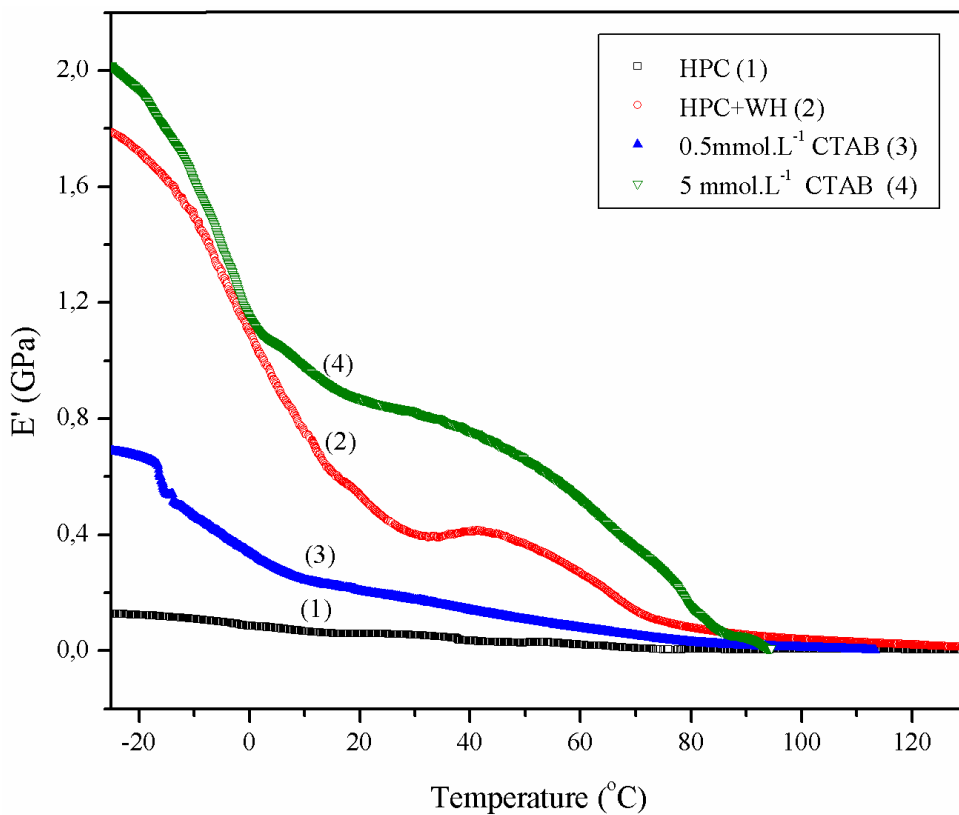


Figura 40. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para filmes de HPC puro, HPC +WH e HPC+WH+CTAB (CTAB= $0,5$ e 5 mmol.L^{-1}).

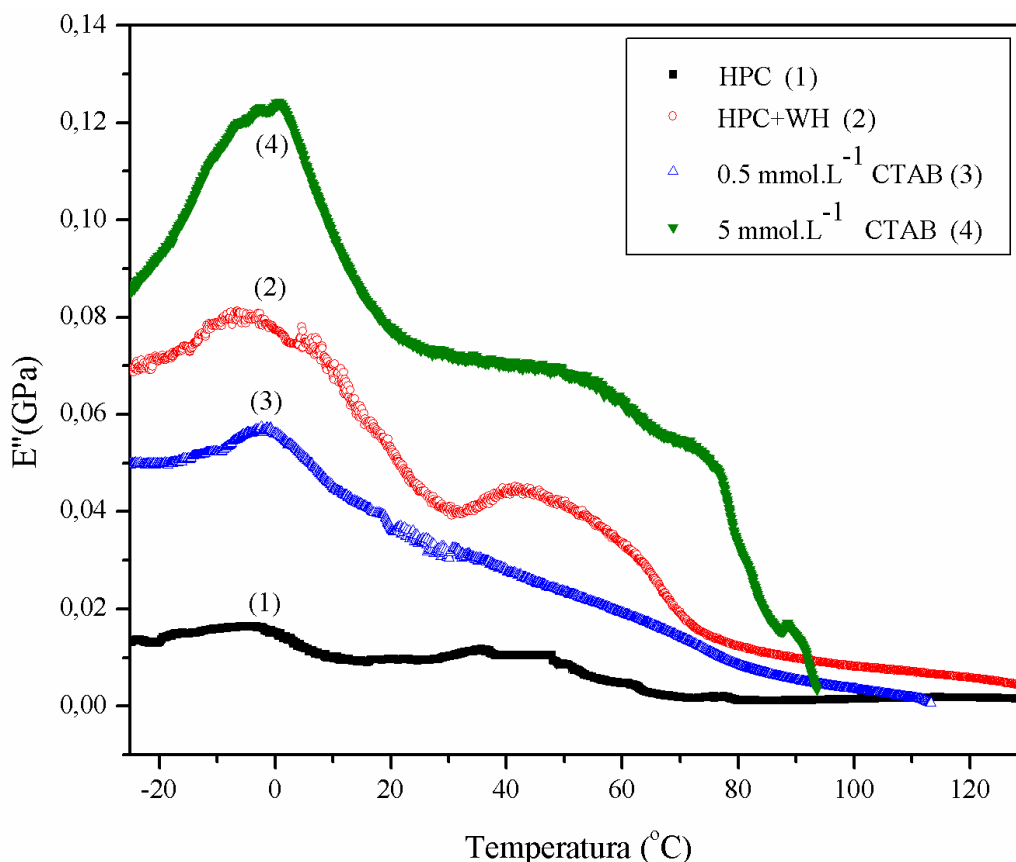


Figura 41. Módulo de perda (E'') em função da temperatura para filmes de HPC puro, HPC +WH e HPC+WH+CTAB (CTAB=0,5 e 5 mmol.L⁻¹).

Duas relaxações dinâmico-mecânicas (α_{HPC} e γ_{HPC}) - encontradas no filme de HPC puro - foram preservadas nos sistemas de HPC/*whiskers*/CTAB e HPC/*whiskers*/SDS onde a relaxação γ_{HPC} é diferentemente afetada pelo surfactante. Além das diferentes condições de agregação pelo uso de concentrações de surfactante abaixo ou acima da respectiva CMC e CAC, deve-se destacar que no sistema *whisker*/HPC/CTAB existem atrações eletrostáticas atrativas entre os grupos sulfato de carga negativa da superfície dos *whiskers* e a cabeça de carga positiva do CTAB. As interações hidrofóbicas estão presentes nos filmes independentemente do tipo de surfactante. No caso de filmes de HPC/*whisker*/SDS a capacidade de reforço não é tão pronunciada como a observada nos filmes de HPC/*whisker*/CTAB provavelmente devido às interações eletrostáticas repulsivas entre os grupos sulfato dos *whiskers* e a cabeça do SDS .

Uma representação esquemática destas interações entre os *whiskers* e os surfactantes (CTAB ou SDS), seguida pela formação de filmes de HPC/WH/surfactante foi proposta e está apresentada pela Figura 42. No lado esquerdo, o SDS pode ser adsorvido sobre a superfície dos *whiskers*. Quando a suspensão aquosa de SDS/*whiskers* é adicionada à solução aquosa de HPC, algumas moléculas de SDS ligam-se às cadeias de HPC. No lado direito da Figura 43 as micelas do CTAB são adsorvidas na superfície dos *whiskers*. Após a adição à solução aquosa de HPC, algumas micelas de CTAB ligam-se às cadeias de HPC. Em resumo, a formação das micelas e o estabelecimento de diferentes tipos de interações conduziram a um efeito notável sobre as propriedades dinâmico-mecânicas da matriz polimérica hidroxipropilcelulose.

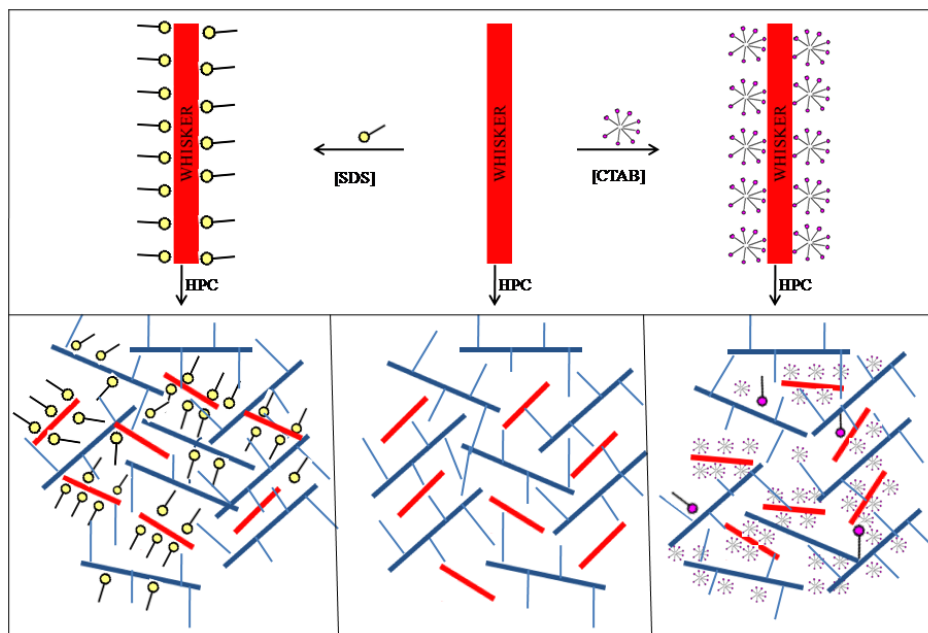


Figura 42. Representação esquemática das interações entre os *whiskers* e os surfactantes (CTAB ou SDS), seguida pela formação de filmes de HPC/WH/surfactante.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível extrair a celulose da palha de milho segundo um processo multietapas totalmente livre de cloro e ecologicamente favorável.

A remoção da lignina e hemicelulose foi confirmada através de difração de raios-X na medida em que foi obtida uma celulose altamente cristalina e com valor para os tamanhos de cristais próximos aos encontrados na literatura. A técnica da análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a decomposição da celulose da palha de milho ocorreu em uma única etapa, o que também indica que a lignina e a hemicelulose foram totalmente removidas. Além disso, a degradação térmica ao final do experimento produziu quantidade de resíduo praticamente igual à da celulose comercial MCC, sob as mesmas condições. Ainda, em relação à caracterização por análise térmica, a técnica de MDSC foi bastante útil para melhor entender os processos de fusão e de decomposição da celulose, na medida em que estes dois eventos ocorrem na mesma faixa de temperatura e apresentam-se de forma separada nas curvas de MDSC.

A hidrólise parcial da celulose com ácido sulfúrico levou ao isolamento dos *whiskers* de celulose em suspensão aquosa, o que foi confirmado por espalhamento de luz (LS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Verificou-se que a razão de despolarização (ρ_v) dos *whiskers* independe do tempo de hidrólise e da fonte de celulose, mas depende da configuração molecular, já que ρ_v está relacionada à anisotropia óptica molecular. O valor médio do comprimento dos *whiskers* encontrado via TEM foi de $L = (388 \pm 43)$ nm e a espessura média determinada foi de $d = 19 \pm 2$ nm. Em relação ainda ao isolamento dos *whiskers*, o espalhamento de luz dinâmico foi útil para demonstrar que tempos de hidrólise mais longos levam a uma maior separação dos *whiskers*.

A modificação da superfície dos *whiskers* de celulose foi possível pela utilização dos surfactantes iônicos SDS e CTAB. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostrou que a morfologia dos *whiskers* foi modificada pela adição do surfactante. O surfactante SDS preservou a ordenação dos *whiskers*, previamente existente, devido à interação eletrostática repulsiva estabelecida entre a molécula do surfactante e a superfície dos *whiskers*. O surfactante SDS afetou o valor do potencial zeta dos *whiskers* tornando-o mais negativo, indicando uma maior estabilidade do sistema coloidal.

A técnica do espalhamento de luz dinâmico indicou também alterações na distribuição dos tempos de relaxação dos *whiskers* em suspensão devido à interação dos *whiskers* com o surfactante. No caso da adição de surfactante CTAB à suspensão de *whiskers*, houve deslocamento das distribuições para tempos mais longos devido à formação de micelas adsorvidas à superfície dos *whiskers*, o que ficou claramente evidenciado para concentrações de CTAB mais altas que a respectiva CAC do sistema *whiskers*/CTAB. Por outro lado, a CAC foi determinada por condutância elétrica, o que também permitiu o cálculo da energia de Gibbs de micelização, indicando ser espontâneo o processo de formação das micelas.

Bionanocompósitos foram preparados com hidroxipropilcelulose (HPC), *whiskers* de celulose de palha de milho e os surfactantes SDS ou CTAB, tendo sido caracterizados quanto às propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas relacionadas ao seu aspecto visual e morfológico.

A análise termogravimétrica revelou que a adição dos surfactantes aos *whiskers* influenciou a estabilidade térmica dos filmes dos bionanocompósitos. Independentemente do tipo de surfactante utilizado, a decomposição dos filmes de HPC iniciou-se a temperaturas mais baixas (cerca de 150 °C) do que o filme de HPC puro (cerca de 250 °C) indicando que a adição dos surfactantes promoveu um efeito lubrificante no interior da matriz induzindo a decomposição da HPC.

Através da técnica de DMA, foi possível verificar que a adição dos *whiskers* e dos surfactantes aumentou o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E'') na matriz de HPC. Esse aumento sugere que houve uma boa dispersão dos *whiskers* da palha de milho na matriz de polímero HPC. A compatibilidade entre *whiskers* e a matriz de HPC aumentou quando se utilizaram os surfactantes SDS e CTAB. Observou-se que os filmes com CTAB apresentaram altos valores de E' quando comparados com filmes com SDS. Este comportamento pode ser explicado devido à micelização e interações atrativas eletrostáticas nos bionanocompósitos com CTAB.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Teixeira, E.M.; Corrêa, A.C.; Manzoli, A.; Leite, F.L.; Oliveira, C.R.; Mattoso, L.H. C. *Cellulose*. **2010**, *17*, 595.
2. Granja, P.L.; Barbosa, M.A.; Rouais, F., Baquey, C. *J. Mater Sci*. **2001**, *36*, 2163.
3. Hult, E.L.; Larsson, P.T.; Iversen, T. *Cellulose*. **2000**, *7*, 35.
4. Krassig, H. A.; *Polym. Monographs*. **1993**, *11*, 240.
5. EMBRAPA (2014); <http://www.cnpms.embrapa.br/milho>. Acessado em 10/02/2014.
6. Lin, S.; Iqbal, J.; Hu, R.; Shaaban, M.; Cai, J.; Che, X. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*. **2013**, *65*, 183.
7. Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Sanchez, J.-Y.; Kissi, N. E. L.; A. Dufresne, A. *Macromol*. **2004**, *37*, 1386.
8. Azizi Samir, M. A. S., Alloin, F.; J.Y. Sanchez, J. Y.; Dufresne, A. *Polymer*, **2004**, *45*, 4149.
9. Chauve, G.; Heux, L.; Arouini, R.; Mazeau, K. *Biomacromol*. **2005**, *6*, 2025.
10. Favier, V.; Canova, G. R.; Cavaille, J.-Y.; Chanzy, H.; Dufresne, A.; Gauthier, C. *Polym. Adv. Technol*. **1995**, *6*, 351.
11. Favier, V.; Chanzy, H.; Cavaille, J. Y. *Macromol*. **1995**, *28*, 6365.
12. Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. *Chem. Soc. Rev*. **2011**, *40*, 3941.
13. Dogan, N.; Mchugh, T. H. *J. Food Sci*. **2007**, *72*, 1.
14. Jackson, J.K.; Letchford, K.; Wasserman, B.Z.; Ye, L.; Wadood, Y. L.; Hamad, W. Y.; Burt, H. M. *Int. J. Nanomedicine*. **2011**, *6*, 321.
15. Kim, J.; Montero, G.; Habibi, Y.; Hinestroza, J.P.; Genzer, J.; Argyropoulos, D.S.; Rojas, O.J. *Polym. Eng. Sci*. **2009**, *49*, 2054.
16. Ljungberg, N.; Bonini, C.; Bortolussi, F.; Boisson, C.; Heux, L.; Cavaille, J. Y. *Biomacromol*. **2005**, *6*, 2732.
17. Vaisman, L.; Marom, G.; Wagner, H. D. *Adv. Funct. Mater*. **2006**, *16*, 357.
18. John, M. J.; Anandjiwala, R. D. *Polym Compos*. **2008**, *29*, 187.

19. John, M. J.; Francis, B.; Varughese, K. T.; Thomas, S. *Compos Part A-Appl Sci Manufact.* **2008**, *39*, 352.
20. Bataille, P.; Ricard, L.; Sapieha, S. *Polym Compos.* **1989**, *10*, 103.
21. Hafren, J.; Zou, W. B.; Cordova, A. *Macromol Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1362.
22. Peng, B.; Han, Xia , Honglai Liu, Berry, R.C.; Tam, K.C.; *Colloids & Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects*, **2013**, *421*, 142.
23. Petersson, L.; Kvien, I.; Oksman, K. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2535.
24. Bondeson, D.; Oksman, K. *Compos. Interfaces*, **2007**, *14*, 617.
25. Bonini, C., Heux, L., Cavaille, J. Y., Lindner, P., Dewhurst, C., Terech, P. *Langmuir*, **2002**, *18*, 3311.
26. Heux, L.; Chauve, G.; Bonini, C. *Langmuir*. **2000**, *16*, 8210.
27. Claesson, P. M.; Kjellin, M.; Rojas, O. J.; Stubenrauch, C. *Phys. Chem.* **2006**, *47*, 5501.
28. Matsumura, H.; Sugiyama, J.; Glasser, W. G. *J Appl Polym Sci.* **2000**, *78*, 2242.
29. Gindl, W.; Keckes, J. *Polymer.* **2005**, *46*, 10221.
30. Petersson, L.; Oksman, K.; *Cellul Nanocompos Process Charact Prop.* **2006**, 938, 132.
31. Wibowo, A. C.; Misra, M.; Park, H. M.; Drzal, L. T.; Schalek, R.; Mohanty, A. K. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* **2006**, *37*, 1428.
32. Werbowyj, R. S.; Gray, D. G. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* **1976**, *34*, 97.
33. Werbowyj, R. S.; Gray, D. G. *Macromol.* **1980**, *13*, 69.
34. Martins, R.M.; Silva, C.A.; Becker, C.M.; Samios, D.; Christoff, M.; Bica, C.I.D. *Colloid Polym Sci.* **2006**, *284*, 1353.
35. Martins, R.M.; Silva, C.A.; Becker, C.M.; Samios, D.; Christoff, M.; Bica, C.I.D. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 944.
36. Johnson, R. K.; Zink-Sharp, A.; Rennecker, S. H.; Glasser, W. G. *Cellulose.* **2000**, *16*, 227.
37. Zimmermann, T.; Pöhler, E.; Geiger, T. *Adv Eng Mat.* **2004**, *6*, 754.

38. Lope, T.; Phani, A.; Mahdi, K. *Biomass Feedstock Pre-Processing–Part 1: Pre-Treatment*. <http://www.intechopen.com/books/biofuel-s-engineering-process-technology/biomass-feedstock-pre-processing-part-1-pre-treatment>
39. <http://www.conab.gov.br> . Acessado em 13/02/2014.
40. Wyman, C.E.; Dale, B. E., Elander, R. T.; Holtzapple, M.; Ladisch, M R., Lee, Y. *Y. Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1959.
41. William, O. S.; Doherty, Mousavioun, P.; Christopher M. Fellows. *Industrial Crops and Products*, **2011**, *33*, 259.
42. Leitner, J.; Hnterstoisser, B.; Wastyn, M.; Keckes, J.; Gindi, W. *Cellulose.* **2007**, *14*, 419.
43. Eichhorn, J.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Renneckar, S.; Gindl, W.; Veigel, S.; Keckes, J.; Yano, H.; Abe, K.; Nogi, M.; Nakagaito, A. N.; Mangalam, A.; Simonsen, J.; Benight, A. S.; Bismarck, A.; Berglund, L.A.; Peijs, T. *J Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1.
44. Morán, J. I.; Alvarez, V. A.; Cyras, V. P.; Vazquez. A. *Cellulose.* **2008**, *15*, 149.
45. Sullivan, A. C. O. *Cellulose* .**1997**, *4*, 173.
46. Azizi Samir, M. A. S.; Alloin, F.; Dufresne, A. *Biomacromol.* **2005**, *6*, 612.
47. http://www.123rf.com/photo_5958093_field-of-dried-corn-stalks.html.
48. Nishiyama, J. Y. *Wood Sci.* **2009**, *55*, 241.
49. Mussatto, S. I.; Rocha, G. J. M. ; Roberto, I. C. *Cellulose*, **2008**, *15*, 641.
50. Sjöström, E.; Alen, R. *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, Springer-Verlag, Berlin. **1999**.
51. Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne. A. *Polymers.* **2010**, *2(4)*, 728.
52. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. *Angew. Chem. Int. Edt.* **2005**, *44*, 3358.
53. Teixeira, E. M.; Pasquini, D.; Curvelo, A. A. S.; Corradini, E.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78*, 422.
54. Dash, R.; Li, Y.; Ragauskas, A. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88*, 789.

55. Rosa, M. F.; Medeiros, E. S.; Malmonge d, J. A.; Gregorski, K. S.; Wood, D. F.; Mattoso, L. H. C.; Glenn, G.; Orts, W. J.; Imamb, S. H. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 83.
56. Revol, J. F.; Bradford, H.; Giasson, J.; Marchessault R. H.; Gray D. G. *Int. J. Biolog. Macromol.* **1992**, *14*, 170.
57. Araki, J.; Wada, M.; Kuga S.; Okano, T. *Colloids and Surfaces.* **1998**, *142*, 75.
58. de Rodriguez N. L. G.; Thielemans W.; Dufresne A. *Cellulose.* **2006**, *13*, 261.
59. BeMiller, J. M.; *Carbohydrate chemistry for food scientists.* AACC, **2007**.
60. El-Sakhawy M.; Hassan M. L. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *67*, 1.
61. Helbert, W.; Cavailé, J-Y., Dufresne, A. *Polym. Compos.* **1996**, *17*, 604.
62. Abraham, E.; Deepa, B.; Pothan, L. A.; Jacob, M.; Thomas, S.; Cvelbar, U.; Anandjiwala. R. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86* 1468.
63. Bondeson, D.; Mathew A.; Oksman K. *Cellulose.* **2006**, *13*, 171.
64. Stromme, M.; Mihranyan, A.; Ek, R. *Materials Letters.* **2002**, *57*, 569.
65. Gopalan, N. K.; Dufresne, A.; Gandini, A.; Belgacem, M. N. *Biomacromol.* **2003**, *4*, 1835.
66. Gopalan, N. K.; Dufresne, A. *Biomacromol.* **2003**, *4*, 657.
67. Dufresne, A.; Vignon, M. R. *Macromol.* **1998**, *31*, 2693.
68. Dufresne, A.; Dupeyre, D.; Vignon, M. R. *J. of Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 2080.
69. Rosa, S. M. L.; Rehman, R.; Miranda, M. I. G.; Nachtigall, S. M. B.; Bica; C. I. D. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 1131.
70. Mandal, A.; Chakrabarty, D. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1291.
71. Dash, R.; Li, Y.; Ragauskas, A. R. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88*, 789.
72. J. Araki, *Soft Matter.* **2013**, *9*, 4125.
73. Dong, X. M.; Revol, J. F.; Gray, D. G. *Cellulose.* **1998**, *5*, 19.
74. Rials, T. G.; Glasser, W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *36*, 749.
75. Miranda, M.I.G.; Samios, D.; Freitas, L. L.; Bica, C. I. D.; *Polímeros*, **2013**, *23*,1.
76. Hoo, S. P.; Sarvi, F.; Li, W. H. *Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, *12*, 5592.
77. Eyholzer, Ch.; Lopez-Suevos, F.; Tingaut, P.; Zimmermann, T.; Oksman, K. *Cellulose.* **2010**, *17*, 793.
78. Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B.; *Surfactants and Polymers*

in Aqueous Solution; John Wiley: Nova Iorque, 2002.

79. Belgacem, M. N.; Gandini, A.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **2005**, *15*, 114.
80. Valadez-Gonzalez; A.; Cervantes-Uc, J. M.; Olayo, R.; Herrera-Franco, P. *J.Compos. B*. **1999**, *30*, 321.
81. Gousse, C.; Chanzy, H.; Cerrada, M. L.; Fleury, E. *Polymer*. **2004**, *45*, 1569.
82. Gousse, C.; Chanzy, H.; Excoffier, G.; Soubeyrand, L.; Fleury, E. *Polymer*. **2002**, *43*, 2645.
83. Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M. N.; Duarte, A. P.; Salah, A. B.; Gandini, A. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2004**, *24*, 43.
84. Herrera-Franco, P. J.; Valadez-Gonzalez, A. *Compos. B*. **2005**, *36*, 597.
85. Alila, S.; Boufi, S.; Belgacem, M. N.; Benevente, D. *Langmuir*. **2005**, *21*, 8106.
86. Chen, P. C., Mwakwari, S. C, Oyelere, A. K. *Nanotechn., Scien. Appl.* **2008**, *1*, 45.
87. Connor, E. E. *Small*, **2005**, *1*, 325.
88. Chazeau, L.; Cavaille', J. Y.; Canova, G.; Dendievel, R.; Bouterin, B. *J. of Appl. Polym. Sci.* **1999**, *1*, 1797.
89. Choi, Y.; & Simonsen, J. J. *Nanoscienc. Nanotechn.* **2006**, *6*, 633.
90. Wang, B.; Sain, M.; & Oksman, K. *Appl. Comp. Mat.* **2007**, *14*, 89.
91. Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5438.
92. Habibi, Y.; Lucia, L. A.; Rojas, O. J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3479.
93. Lin, N.; Huang, J.; Dufresne, A. *Nanoscale*. **2012**, *4*, 3274.
94. Chen, Y.; Liu, C.; Chang, P. R.; Cao, X.; Anderson, D. P. *Carbohydr.Polym.* **2009**, *76*, 607.
95. Gruber, E.; Granzow, C. *Papier*. **1996**, *50*, 293.
96. Kvien, I.; Tanem, B. S.; Oksman, K.; *Biomacromol.* **2005**, *6*, 3160
97. Orts, W. J.; Imam, S. H.; Shey, J.; Glenn, G. M.; Inglesby, M. K.; Guttman, M. E.; Nguyen, A. *Chicago: Soc. Plast. Engin.* **2004**.
98. Yano, H.; & Nakahara, S. *J. Mat. Sci.* **2004**. *39*, 1635.
99. Pandey, J. K.; Chu, W. S.; Kim, C. S.; Lee, C.S.; Ahn, S. H. *Composites: Part B.* **2009**, *40*, 676.

100. Dagnon, K. L.; Shanmuganathan, K.; Weder, C.; Rowan, S. J. *Macromol.* **2012**, *45*, 4707.
101. Fox, J. D.; Capadona, J. R.; Marasco, P. D.; Rowan, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5167.
102. Bellayer, S.; Gilman, J. W.; Eidelman, N.; Bourbigot, S.; Flambard, X.; Fox, D. M.; De Long, H. C.; Trulove, P. C. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *5*, 910.
103. Dufresne, A.; Walter de Gruyter GmbH: Berlin and Boston, M.A. **2012**, 252.
104. Alloin, F.; D'Aprèa, A.; Dufresne, A.; El Kissi, N.; Bossard, F. *Cellulose.* **2011**, *18*, 957.
105. Goffin, A.-L.; Raquez, J.-M.; Duquesne, E.; Siqueira, G.; Habibi, Y.; Dufresne, A.; Dubois, P. *Biomacromol.* **2011**, *12*, 2456.
106. Goffin, A.-L.; Raquez, J.-M.; Duquesne, E.; Siqueira, G.; Habibi, Y.; Dufresne, A.; Dubois, P. *Polymer.* **2011**, *52*, 1532.
107. Raquez, J.-M.; Murena, Y.; Goffin, A.-L.; Habibi, Y.; Ruelle, B.; DeBuyl, F.; Dubois, P. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 544.
108. Xu, S. H.; Gu, J.; Luo, Y. F.; Jia, D. M. *Express Polym. Lett.* **2012**, *6*, 14.
109. Azouz, K. B.; Ramires, E. C.; Van den Fonteyne, W.; El Kissi, N.; Dufresne, A. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 236.
110. Fortunati, E.; Armentano, I.; Zhou, Q.; Iannoni, A.; Saino, E.; Visai, L.; Berglund, L. A.; Kenny, J. M. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 1596.
111. Uesu, C. N. Y.; Pineda, E. A. G.; Hechenleitner, A. A. *Int. J. Pharm.* **2000**, *206*, 85.
112. Sun, X. F.; Sun, R.C.; Su, Y.; Sun, J. X. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 839.
113. Rehman, N.; Miranda, M.I.G.; Rosa, S.M.L. Pimentel, D.M.; Nachtigall, S. M. B.; Bica, C.I.D. *J. Polym. Environ.* DOI 10.1007/s10924-013-0624-9.
114. Picker, K. M.; Hoag, S. W. *J. Pharm. Sci.* **2002**, *91*, 342.
115. L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin Jr, C. M. Conrad, C. *Tex. Res. J.* **1959**, *29*, 786.
116. Abbott, A.; Bismark, A. *Cellulose.* **2010**, *17*, 779.
117. Leite, R. C. C.; Moore, R. S.; Porto, S. P. S. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3741.

118. Miranda, M.I.G.; Bica, C. I. D; Nachtigall, S.M.B.; Rehman, N.; Rosa, S.M.L. *Thermochim. Acta*, **2013**, *565*, 65.
119. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.; Zheng, C. *Fuel*, **2007**, *86*,1781.
120. Chen, W.; Yu, H.; Liu, Y.; Chen, P.; Zhang, M.; Hai, Y. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 1804.
121. Kim, U.; Eom, S. H.; Wada, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 778.
122. Vila, C.; Barneto, A. G.; Fillat, A.; Vidal, T.; Ariza, J. *Bioresour. Technol.* **2011**,*102*, 6554.
123. Bansal, P.; Hall, M.; Realf, M. J.; Lee, J.H.; Bommarius, A. S. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 4461.
124. Pimentel, D. M.; Rosa, S. M. L.; Nachtigall, S. M. B.; Bica, C. I. D. in *Proceedings: XII International Macromolecular Colloquium and 7th International Symposium on Natural Polymer and Composites, Gramado-BRAZIL*. **2010**, 1765.
125. Bica, C. I. D.; Borsali, R.; Rochas, C.; Geissler, E. *Macromol.* **2006**, *39*, 3622.
126. Heineck, M.; E, Cardoso, M. B.; Giacomelli F. C.; Silveira, N. P. *Polymer*. **2008**, *49*, 4386.
127. Beck-Candanedo, S.; Roman, M.; Gray, D. G. *Biomacromol.* **2005**, *6*, 1048.
128. Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics*. NewYork: Dover, **2000**.
129. Stepanek, P.; Tuzar, Z.; Kadlec, P. *Macromol.*, **2007**, *40*, 2165.
130. Stepanek, P.; Provencher, S.W. *Part. Syst. Charact.* **1996**, *13*, 291.
131. Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; J.-L. Putaux, J. L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas. *C. Biomacromol.* **2008**, *9*, 57.
132. Kalia, A. Dufresne, B. M. Cherian, B. S. Kaith, L. Avérous, J. Njuguna, E. Nassiopoulos, Cellulose-based bio- and nanocomposite: A Review, *Int. J. Polym. Sci.* **2011**, 1.
133. Wan, Z.; Li, L.; S. Cui, S. *Biopolymers.* **2008**, *89*, 1170.
134. N. Urakami, M. Imais, Y. Sano, M. Tasaku, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2322.
135. Orts, W. J.; Godbout, L.; Marchessault, R. H.; Revol, J-F. *Macromol.* **1998**, *31*, 5717.

136. Revol J-F.; Marchessault, R. H. *Int. J. Biol. Macromol.* **1993**, *15*, 329.
137. Teodoro. K. B. R. *Polímeros.* **2011**, *21*, 280.
138. Johnston, R. C.; Cheong, P. H. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 5057.
139. Rehman, N., Khan, A., Bibi, I., Siddiq, M. *Chinese J. of Polym. Sci.* **2012**, *30*, 217.
140. Bibi, I.; Khan, A.; Rehman, N.; Pervaiz, S.; Mahmood, K.; Siddiq M.; *J. Disper. Sci. Technol.* **2012**, *33*,792.
141. Rehman, N.; Khan, A.; Bibi, I.; Bica, C. I. D.; Siddiq, M. *J. Disper. Sci. Technol.* **2013**, *34*, 1202.
142. Silverio, H. A.; Flauzino Neto, W. P.; Dantas, N. O .; Pasquini, D.; *Ind. Crops Products*, **2013**, *44*, 427.
143. Ramimoghadam,D.; Hussein, M. Z. B.; Taufiq-Yap, Y. H.; *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*,13275.
144. Dalmas, F.; Cavaille, J. Y.; Gauthier, C.; Chazeau, L.; Dendievel, R.; *Comp. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 829.